

## 化学装置の経年的材料劣化と寿命予測に関する研究

著者	中原 正大
学位授与機関	Tohoku University
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/55094">http://hdl.handle.net/10097/55094</a>



# 博士學位論文

論文題目 化学装置の経年的材料劣化と  
寿命予測に関する研究

提出者 東北大学大学院工学研究科

機械工学第二専攻

学籍番号 5d114

氏名 中原正大



指 導 教 官	庄子哲雄	教 授
審 査 委 員 (○印は主査)	○ 庄子哲雄 教 授 1 近藤達男 教 授 2 渡辺忠雄 教 授 3 _____ 教 授 4 _____ 教 授	



①

化学装置の経年的材料劣化と  
寿命予測に関する研究

中 原 正 大



# 目 次

## 第1章 序論

1-1. 化学工業の変遷	1
1-2. 化学工業における材料技術	2
参考文献	6

## 第2章 化学装置材料の寿命予測の視点と課題

2-1. はじめに	8
2-2. ライフサイクル全体を通しての装置材料の寿命予測	
2-2-1. 設計・製作段階	10
2-2-2. 運転・保全段階	12
2-2-3. 寿命判定段階	12
2-3. 材料損傷や劣化の形態に応じた寿命予測	
2-3-1. 寿命予測のための形態毎の情報の整備	13
2-3-2. 寿命予測のための形態の分類	15
2-4. 化学装置の寿命予測のための検討課題	18
2-5. まとめ	18
参考文献	20

## 第3章 炭素鋼製熱交換器伝熱管の冷却水環境での孔食に関する研究

3-1. はじめに	22
3-2. 解析対象について	
3-2-1. 孔食深さの極値統計	24
3-2-2. 収集したデータの種類	25
3-2-3. データ件数	26
3-3. 管内通水の熱交データ解析	
3-3-1. 極値統計の特性値 ( $\lambda$ 、 $\alpha$ 及び $\lambda/\alpha$ ) の経時変化	26
3-3-2. $\lambda$ と $\alpha$ の重回帰分析	32



3-3-3. $\lambda$ と $\alpha$ の回帰式を用いた熱交極値（最大孔食深さ）の推定	3 4
3-3-4. $\lambda$ 及び $\alpha$ の回帰式を用いた熱交寿命の推定	3 5
3-3-5. 寿命延長	4 0
3-4. 管外通水の熱交データ解析	4 2
3-5. まとめ	4 2
参考文献	4 6

#### 第4章 モリブデン含有ニッケル基の応力腐食割れに関する研究

4-1. はじめに	4 7
4-2. 実験条件	
4-2-1. 試験材料及びその熱処理	5 0
4-2-2. 基礎的特性試験	5 3
4-2-3. 低ひずみ速度試験 (SSRT)	5 3
4-2-4. 実機環境での浸漬試験	5 3
4-3. 熱処理による各合金の基本的特性の変化	
4-3-1. 金属組織の変化	5 4
4-3-2. 機械的特性の変化 (引張試験結果)	5 4
4-3-3. 硬度測定結果	5 9
4-3-4. 塩酸浸漬試験結果	5 9
4-4. 応力腐食割れ (SCC) 試験結果	
4-4-1. 低ひずみ速度試験 (SSRT) 結果	6 2
4-4-2. 実機環境での浸漬試験結果	6 9
4-5. SCC 発生機構	6 9
4-6. IGSCC 防止方法	7 4
4-7. まとめ	7 5
参考文献	7 7

#### 第5章 タンタル製部材の水素吸収ぜい化に関する研究

5-1. はじめに	7 9
-----------	-----



5-2. 使用条件及び実験方法	
5-2-1. Ta 温度計保護管の使用条件	80
5-2-2. Ta 温度計保護管の形状及び材料	80
5-2-3. Ta の水素吸収測定方法	80
5-2-4. 機械的強度の測定	80
5-2-5. 電気伝導度の測定	82
5-3. 結果及び考察	
5-3-1. 損傷状況	82
5-3-2. 水素量の分析と組織	82
5-3-3. Ta の機械的特性と水素量の関係	85
5-3-4. 温度計保護管の割れ発生過程	83
5-3-5. Ta の水素吸収量の非破壊的評価方法	88
5-3-6. 脱水素処理とそれによる機械的強度の変化	88
5-3-7. Ta 温度計保護管の寿命管理	90
5-4. まとめ	94
参考文献	95

## 第6章 化学装置の寿命予測

6-1. はじめに	96
6-2. 各形態分類毎の寿命予測	
6-2-1. 表面損傷型	96
6-2-2. き裂型	97
6-2-3. 材質劣化型	99
6-2-4. ライフサイクルを通した材料損傷形態毎の寿命予測	101
6-3. 化学装置の寿命予測の今後の課題	
6-3-1. ライフサイクルを通した材料損傷データ・ベース	101
6-3-2. 装置履歴データ・ベース	109
6-3-3. 寿命管理のための要素技術の開発	109
6-3-4. 寿命管理システムの構築	109



6-4. まとめ	110
参考文献	111
第7章 結論	112
謝辞	117



## 第1章 序論

### 1-1. 化学工業の変遷

日本における化学工業は、戦前より薬品化学、電気化学を中心に各地に展開されていた。

戦後、その様相は、図1-1.<sup>(1)</sup>に示すエチレンの生産量の推移にも見られるように、昭和30年代より石油化学の勃興により大きく変化した。この時期は、急激な需要の伸びに支えられて、導入技術を主とする化学設備の大規模な建設の時代であった。

昭和40年代に入り、日本全体としての高度成長の中で、化学工業も成長を続けた。この時期は、生産設備の増設や大型化の時代であった。

1974年（昭和49年）及び1978年（昭和53年）の2度にわたるオイルショックを経て、昭和50年代の安定成長の時代へと移行した。この時期は、化学工場ではエネルギー効率化やプロセスの合理化が行われた。

1990年代は円高の進展を背景に国際化、自由化、規制緩和の時代となった。日本の化学企業は、欧米の化学企業に比べ規模が小さいにもかかわらず、資源のある国々と、また労働賃金水準の差のある条件で、同一の土俵で競争をせざる得ないと言う厳しい経済環境の中での競争を強いられている。すなわち、生き残りを賭けた時代となった。このため、国内の化学工業は、医薬品等の付加価値の高い製品の製造か、もしくは国際競争力の有る製品の量産に集中化される傾向にある。また、PL法や企業間のし烈な競争の中で、製品品質に対する要求や安定的な製品の供給に対する要求が厳しくなっている。このため、既存の設備を経済的に、高い信頼性で、安定に運転・維持することが、従来にまして求められている。

### 1-2. 化学工業における材料技術

このような経済情勢の変化の中で、化学会社における材料技術に対する要請も、大きくその様相を変化させてきた。昭和30年代や40年代は、技術導入を基にしたプラントの建設が主であったため、既にあるプラント情報を基にした材料の選定や評価、新設プラン



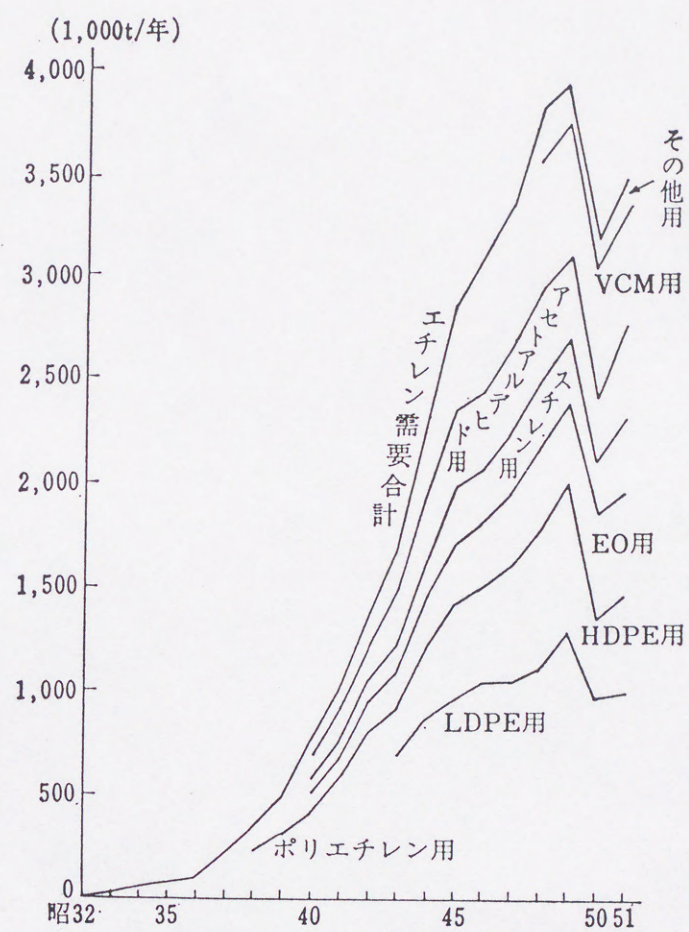


図1-1. 日本におけるエチレン需要の推移



ト立ちあげ初期の材料関連トラブルの解析、対策の立案と実施を主な業務としていた。

既述のように昭和50年代以降、安定成長の時代へ移行し、更に1990年代の国際化・自由化の時代に突入し、従来のように損傷が生じてから対応を取るのではなく、損傷発生を事前に予測するとか、損傷自体の発生を抑制する技術が必要とされてきた。また、自社で開発したプロセスの材料選定を、パイロット設備での検討を経ずに、短期間で、少ない実験的検討にて行う技術も必要とされるようになった。すなわち「装置の寿命予測及び寿命管理を適切に行なう」ことに材料技術への要請の内容が移ってきた。この要請の背景を整理すると、以下の各項が挙げられる。

- a. 経済的要請：装置を構成する材料の損傷や劣化の程度を把握し、それを基に寿命を予測し、突発的な損傷の顕在化による事故を回避する。これに合わせ適切な更新対策を事前に検討し、定期点検時等に計画的に更新を実施する。更新を計画的に行なうことにより、事故やその対応による直接損失を最小限に抑制するとともに、機会損失などの間接損失を回避することが可能となる。
- b. 設備の老朽化の進行：多くの設備が使用開始依頼20年から30年が経過し、老朽化が顕在化しつつある。このため、多くの機器でその寿命を適切に予測することが切実でかつ影響の大きなテーマとなってきた。
- c. 長期連続運転<sup>(2)</sup>：石油化学コンビナートの運転技術の成熟化、事故発生頻度の低下や経済的要請を受け、コンビナート等保安規則に基づく認定事業者制度が発足し、プラントの長期連続運転（定期点検周期の延長）が法的に可能となった。これを技術的に可能にするためにも、年一回のプラントを停止しての定期点検を行なわなくても個々の設備の信頼性を確保するが必要となった。また、次回の定期点検（現状2年間連続であり、将来は4年間連続）までの装置寿命を予測しておくことも必要となった。
- d. 社会的要請：化学設備で事故を起こすことは、生産が停止することによる製品の安定供給に支障をきたす経済的損失以外に、社会的な信用を失い、事業の継続へも影響する事態に至る可能性がある。
- e. 保全担当者の世代交代や人員削減：化学設備が建設以来20年から30年経ているため、これらを建設担当者や初期より保全業務に携わった担当者の世代交代の時期に達している。これらの担当者は、プラント稼働初期の故障を多くの経験することにより、保全に関する成文



化されていぬノウハウで、プラントの健全な運転や、個別の装置の寿命推定を行なってきた。これに対して最近運転や保全に携わった世代は、プラントの安定運転が可能となった後に業務を開始したため、材料問題を含め種々の損傷事例を経験する機会に恵まれていない。また、安定運転が継続しているため保全人員自体が徐々に削減されている。このような状況に対し、ノウハウの成分化や、合理的なデータの基づいた寿命予測の手法や更新策の明確化、このためのシステム作りが必要である。

以上の石油化学の変遷及び化学会社内における装置材料技術の役割の変化をまとめて表 1-1. に示す。

このような化学装置の寿命予測や管理に関する、材料技術面からの必要性に対しては、化学企業内の材料技術者 (In house material engineer) が主体的に対応する必要がある。従来は、鉄鋼や非鉄の材料メーカーの技術者や、プラント建設会社の技術者が主導的に、金属材料の劣化現象や高耐食合金の開発及び防食設計等の研究を行ってきた。しかし、長期使用後の材料の損傷や劣化の評価や寿命の予測は、既存の材料や設備の健全性維持であり、新たな消費を生み出さない。しかも装置の健全な維持は、上記の様に化学企業の責任として対応する必要があるテーマであり、材料メーカーやプラントメーカーの材料技術に対し依存することの不可能な領域の検討業務である。

本論文は、化学産業の現状の要請に答えるべく、化学企業内の装置材料技術が、より信頼性が高く合理的な「化学装置の寿命予測及び管理」を行う為の方法論や要素技術について検討を行なった結果をとりまとめたもので、全 7 章からなる。

第 1 章は序論である。第 2 章では、化学装置材料の寿命予測の視点と課題を整理するため、劣化形態の分類を通して検討課題を抽出し、代表的 3 つの研究課題を設定し、表面損傷型劣化、き裂型劣化、材質型劣化を取り上げている。第 3 章では、表面損傷劣化に分類される炭素鋼製熱交換器の冷却水環境における孔食について、極値解析データを基に孔食の進行速度、寿命予測及び使用条件の腐食進行への影響に関する研究結果を紹介する。第 4 章では、き裂型劣化に分類される Ni-Mo 合金の粒界型応力腐食割れの発生機構、発生条件について低ひずみ速度試験等により検討した結果を紹介する。第 5 章では、材質型劣化に分類される Ta の水素ぜい化に関して、その非破壊的評価方法や脱水素処理による劣化



表1-1. 石油化学工業の変遷と、社内の装置材料技術の役割の変化

	昭和30年代	昭和40年代	昭和50年代	1990年代
石油化学 工業	技術導入、プラ ント建設	増産、プラント の大型化	安定成長	国際化、自由 化、規制緩和
材料技術	導入技術の評価、材料選定、 プラント初期トラブルの解決	寿命予測、寿命管理（プラント の維持管理、長期連続運転）		



の回復処理についての研究結果を紹介する。第6章では、以上の各分類の形態の研究結果を受け、化学装置の寿命予測や寿命管理を合理的に、かつ信頼性高く確保するためのデータベースやシステムについて検討している。第7章は結論である。各章の位置づけを図1-2に示す。

#### 参考文献

- (1) 平川芳彦、「石油化学の実際知識」、東洋経済新報社（1978）p. 38
- (2) 秋山博、日本機械学会 No. 940-29 講習会資料（1994）p. 1



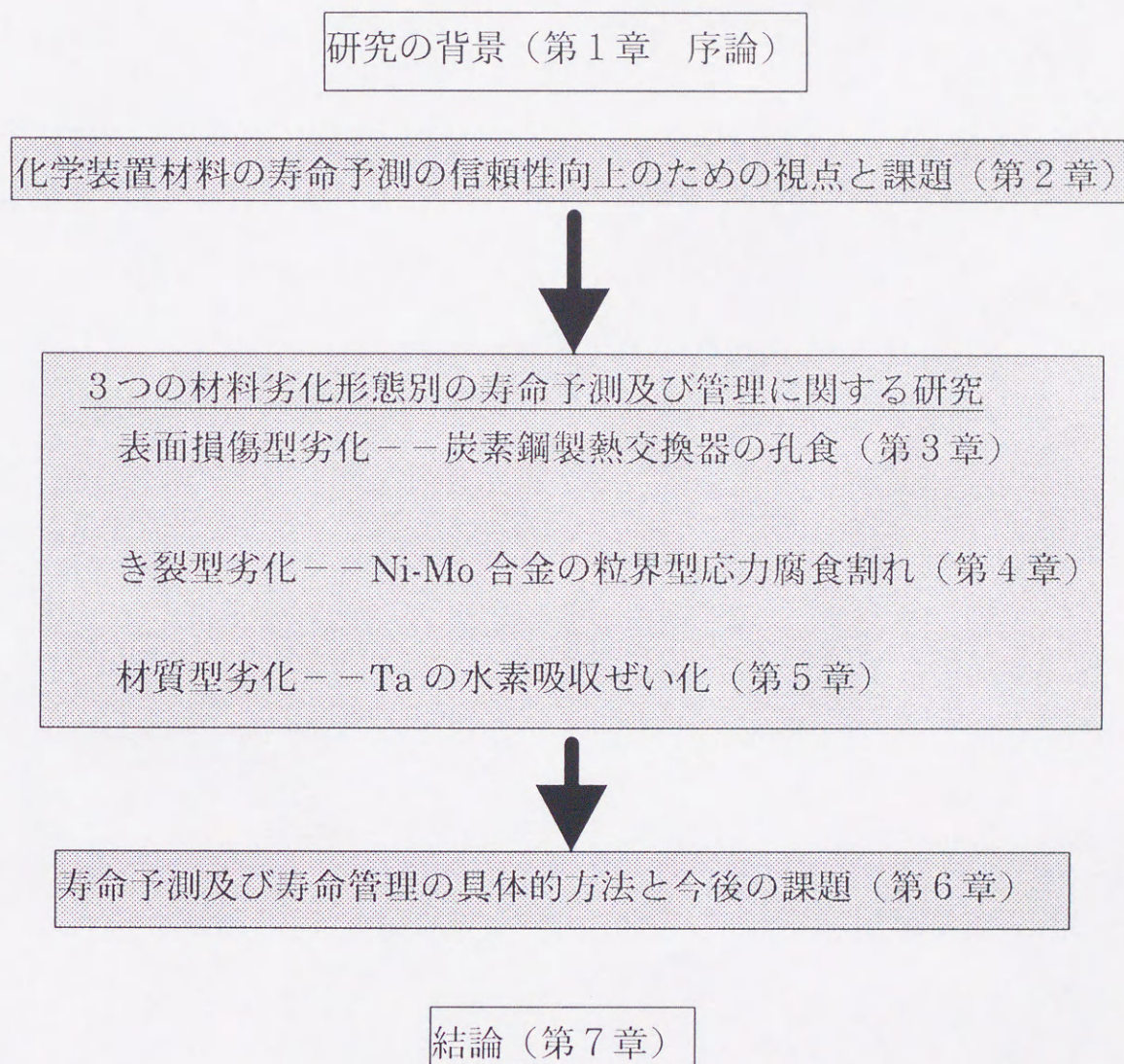


図1－2. 「化学装置の経年的材料劣化と寿命予測に関する研究」の全体構成



## 第2章 化学装置材料の寿命予測の視点と課題

### 2-1. はじめに

日本における化学工業の変遷にともない、序論に示したように装置材料技術の役割も変化してきた。この要請に答えるべく、装置の維持管理を材料技術の観点から信頼性高く、かつ合理的に行なうためには、以下の各視点からの検討が必要と考えられる。

- 装置の計画、設計、製作、運転、点検、更新（廃棄）の各過程を通した、装置のライフ・サイクル全体<sup>(1)(2)(3)</sup>を考慮した寿命予測システムの構築
- 材料の損傷や劣化の形態に応じた寿命管理・予測を行うために、損傷形態の適切な分類とこれに応じたデータ・ベースの整備
- 現状で寿命予測を行う為に必要な要素技術の整備や開発。具体的には、発生要因や機構の不明確な現象の解明、現象を把握するための非破壊的検査方法やモニタリング方法の開発、現象の進行速度に関するデータの蓄積等

化学装置で材料の劣化や損傷の原因となる現象は、大きく機械的要因を主とするものと、化学的要因を主とするものがある<sup>(4)(5)</sup>。回転機械の疲労破壊<sup>(6)</sup>や圧力容器の延性破壊等は、機械的要因を主とする損傷である。化学的劣化を主とする材料損傷には、高温酸化、クリープ、水素侵食のように高温環境で生ずる劣化や損傷<sup>(7)</sup>（高温劣化とする）と、全面腐食や応力腐食割れのように溶液環境で生ずる湿食がある。

過去の調査結果<sup>(4)(5)</sup>より、化学装置で発生する材料損傷の多くは化学的要因を主とする事例が多い。また、石油精製工業では、高温使用機器が多い装置産業では、材料損傷も高温環境で発生する事例が多いが、石油化学工業や電気化学工業では、湿食に分類される材料問題が多い。

このため本論では、溶液環境で生ずる材料損傷（湿食）を中心に、寿命予測、寿命管理に関する、上記各項に着目した研究を行った。



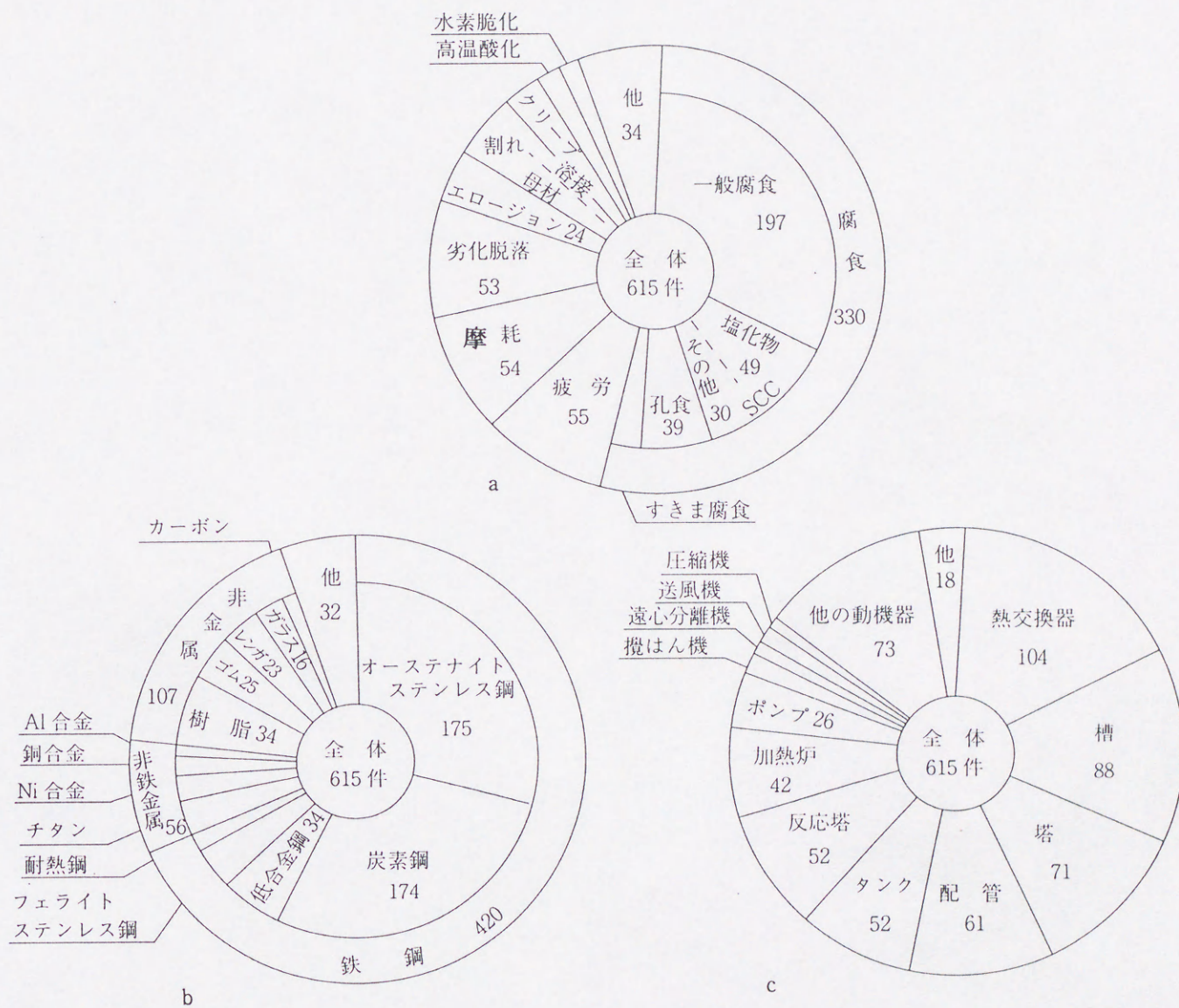


図 2 - 1. 化学工場での材料損傷事例の分類<sup>(4)</sup>



## 2-2. ライフサイクル全体を通しての装置材料の寿命予測

化学装置の一生は、設計、製作、運転（生産とともに設備の健全性のモニタリング含む）、一時的に停止しての検査（定期検査等）、更新もしくは廃棄、の各過程で構成されている。これらは、装置が生まれるまでの「設計・製作段階」、使用開始後運転中や定期検査等の「運転・保全段階」及び、検査結果の経時変化から装置の寿命を予測・判定したり、合理的な更新策を明確化する「寿命判定段階」（寿命末期を含む）の大きく3つの段階に分けることができる。これらの各過程それぞれにおける適切な寿命を考慮した対応と、各段階間の適切な情報の伝達が必要である。装置のライフサイクルにおける、これらの段階の寿命に関連する役割は、以下の各項と考えられる。

### 2-2-1. 設計・製作段階

材料の使用の予定される環境条件を想定し、その条件にて損傷を発生する可能性の小さく、かつ溶接性等の製作の容易で経済的な材料を選択する<sup>(8)</sup>。このためには、想定される材料と環境の組み合わせで、発生可能性のある材料劣化現象や損傷現象の種類、懸念される現象発生について評価するためのデータや試験方法及びその結果の判定基準等に関する情報を、設計者が容易に参照でき、かつ理解できるようなデータ・ベースの整備されている必要がある。このデータ・ベースは、従来からの便覧的な情報ではなく、長期使用後の損傷事例等を含んだ、材料を使う立場での視点で構成されている必要がある。

また、懸念される材料損傷現象に関する試験の実施や結果の評価、また明確化されていない現象についての調査、研究を行う専門機関が、設計者をバックアップしたシステムを構成しておく必要がある。

また、材料選択の際に想定した環境条件の変化の範囲を明確にし、かつ判断の論拠となったデータ（試験結果や公表資料等）を記録しておく必要がある。これは、装置の運転開始後、条件変更を行う場合などに、どの程度の範囲の環境条件を想定し、設計された装置であるか、また採用されたデータにより、環境変動の許容範囲を検討することが可能となる。

装置の信頼性を高めるため、もしくは汎用の材料（炭素鋼やSUS304、SUS316等のステンレス鋼）で機器を製作するために、防食剤の使用等の環境腐食性の緩和や防食構造設計を採



用することもある。この場合も、それらを採用した考え方や使用上の制約等（例えば防食剤の効果を発揮する濃度、温度範囲等）を記録し、運転段階へ伝達する必要がある。この情報伝達が適切に行われないと、運転開始後に材料損傷発生に至る場合がある。

**事例：**カリ液（炭酸カリ水溶液）を吸収液とする脱炭酸系（ガス中の炭酸ガスと水素ガスを分離する工程）での腐食

この系は一般に多量のガスを処理するため、機器が大型となり、塔や配管の材料として炭素鋼を使用することの経済効果が大きい。このため、機器の構成材料として炭素鋼を使用するため、バナジウムの酸化性を利用し防食剤としてカリ液添加し、稼働以来問題なく運転されていた。しかし、運転開始後 10 年以上経た時点で、エネルギー効率化の一環としてカリ液の再生塔やガス吸収塔の充填物をセラミック・サドルから炭素鋼製のポール・リングに変更した。この際、防食剤の防食機構やその防食限界（系内の炭素鋼の面積）に関する検討は行われなかった。この変更により系内の炭素鋼の表面積は、運転開始当初（塔及び配管）の数千倍になったが、防食剤の濃度等の管理方法は従来のものであった。この変更後半年以内に、系内の炭素鋼に著しい錆の発生を伴う全面腐食が発生し、この系の運転が不可能となった。原因は、種々の検討より、炭素鋼の表面積が極端に増加したため、従来に比較してバナジウムの消耗（還元）が運転中に急速に進行したことが明らかになった。この事例では、系の防食がどのような機構で達成されているかに関する、プラント建設時の情報が十分に把握・伝承されておらず、運転条件変更の検討に生かされなかったことが原因している。

この例も含めて、設計時に腐食を抑制しつつ装置の健全に運転するための、注意すべき点を整理し、運転・保全段階へ繋げることが必要である。この際、具体的なモニタリング項目や検査項目や検査方法も明確化し、伝達する必要がある。

装置の製作に当たっては、その過程で材料の劣化が生じない、もしくは劣化の可能性の小さい製作方法の選択と施工条件の管理を行う。具体的に注意すべき現象の例としては、汎用のオーステナイト系ステンレス鋼の高温熱履歴による鋭敏化や、高張力鋼製部材の溶接時の水素吸収等が挙げられる。劣化発生の有無は、鋭敏化の場合の電気化学的再活性化法（JIS G



0579、EPR 法) の様に、想定される現象に応じた非破壊的手法により評価し、その健全性を明確化する必要がある。これらについても、データ・ベース化し、情報を整備しておくことが必要である。

以上の設計時に想定した環境条件の範囲、設計時に発生懸念された材料損傷や劣化の種類、この発生可能性を検討した公表データや実験結果、製作条件、装置の完成時点での検査結果、モニタリングや定期修理時に監視すべき現象、など運転・保全担当者へ引き継ぐべき情報は、装置個別の履歴データ・ベースとして整備しておく必要がある。これは、材料の個々の損傷に関する知識データ・ベースとは、異なるデータ・ベースである。

#### 2-2-2. 運転・保全段階

設計・製作段階からの情報や運転条件の情報を基に、装置材料に発生する可能性のある損傷や劣化の形態を予測する。その予測された損傷形態発生の有無を確認する為、稼働中のモニタリング方法<sup>(9)</sup>やプラント停止時<sup>(10)</sup>の検査方法を決め、かつこれを実施する。また、得られたデータを解析し、損傷や劣化発生状況を把握する。これらの業務を遂行するため、運転・保全・検査・材料技術それぞれの担当者が協力して、現象の予測、これに適する検査やモニタリング方法の選定及び実施、これらの結果の評価・解析を行うことが必要である。

また、発生可能性のある材料の損傷や劣化を抑制する為の運転条件を明確化し、その方向への運転条件の管理を行う。具体的には、温度、pH、防食剤濃度など損傷発生に支配的に関与すると想定される要因を監視し、制御する。

装置の改造や運転条件を変更する場合は、前項に示した事例の様に、使用条件で材料損傷がどのような機構で抑制されているかや、変更の及ぼす影響を検討する必要がある。

これらの運転段階での装置の健全性を維持するための知識データ・ベースと、運転・保全・検査・材料技術それぞれの専門機能を分担するためのシステムを構成しておくことが、必要と考えられる。

#### 2-2-3. 寿命判定段階

この段階では、材料損傷に関する検査結果を受け、装置の更新の必要性やその時期を決定



する。そのためには、発生している劣化や損傷の進行速度の把握や、これらの劣化や損傷が進行した場合の装置としての使用限界（例えば、全面腐食の場合は最小必要肉厚、チタンの水素吸収ぜい化の場合は最大水素吸収量）を明らかにしておく必要がある。また、可能であれば、損傷の進行を抑制する運転条件の採用や、5章にて例示するように劣化や損傷の顕在化した部材を再生することも、検討し実施する。

更新が決まった場合に、これまでの材料劣化や損傷発生情報を生かし、新たに製作する機器の仕様、材料、構造等で、寿命延長を行うための具体案の作成が必要となる。この機会に、寿命となった現象を抑制するための環境の腐食性緩和が可能であれば、検討し実施する。

この段階においても、材料の劣化や損傷の寿命に関連したデータ・ベースと、必要な検討を分担するためのシステム作りが必要と考えられる。

## 2-3. 材料損傷や劣化の形態に応じた寿命予測

### 2-3-1. 寿命予測のための形態毎の情報の整備

材料に生ずる種々の損傷や劣化の形態<sup>(4)(5)</sup>は、それぞれの現象の発生条件すなわち発生機構に関係付けられる。

材料に生ずる多くの形態については、その発生機構や発生条件が過去に検討され<sup>(11)</sup>、総てではないが多くの現象が解明されている。しかし、それらの情報が同一に基準で統一的にデータ・ベースとして整備されている訳ではない。例えば、オーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化については、鋭敏化程度の測定方法の研究<sup>(12)</sup>、実機で同系ステンレス鋼の粒界型応力腐食割れの事例研究<sup>(13)(14)(15)</sup>等が個別に行われている。すなわちこれらの研究結果が、形態毎に統一した基準でまとめられていないため、寿命予測や管理に関係する設計、運転、保全の各担当者に有効な情報として利用されにくいことが課題と考えられる。

また現状では、形態によっては、発生機構や発生条件が不明確な現象もある。これらの損傷形態については、その発生条件や機構を解明し、監視方法や寿命の判定基準等も含め情報を整備することも課題と考えられる。

これらの課題を解決する為には、各形態毎にその発生機構、発生条件の情報等、寿命予測や管理に必要な項目を明確化した上で情報を整備し、データ・ベースを構築する必要がある。



その際、既述のように化学装置のライフサイクルの各段階で必要な項目について、情報を収集、整備する必要がある。

オーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化に起因する粒界型応力腐食割れを例に考える。

形態：粒界型応力腐食割れ（結晶粒界に沿って割れが、枝分かれをしつつ伝播する）

材料：オーステナイト系ステンレス鋼（SUS304、SUS316、等。SUS304L、SUS316L等の極低炭素系やSUS321、SUS347等の安定化ステンレス鋼では生じにくい）

環境：装置の大気側表面<sup>(16)</sup>を含め、電気伝導性を有する多くの環境で発生し得る。

特に、ポリチオン酸を含む酸性環境では、発生し易い。

発生機構：ステンレス鋼が鋭敏化（Cr 欠乏層が粒界に沿って発生）し、引張応力が作用した状態で腐食環境にさらされると、活性経路腐食（Active path corrosion）が発生する。

設計・製作段階：SUS304等の汎用のステンレス鋼を採用する場合には、鋭敏化を回避する為の、製作条件（溶接条件の管理、高温熱処理<sup>(13)</sup>の条件）を選定する。この際、施工条件により鋭敏化発生の可能性は、TTS 線図（Time-temperature-sensitization diagram）<sup>(17)</sup>を参考に推定することができる。SUS304等を用い施工条件で鋭敏化が回避しにくいと考えられた場合は、SUS304L等の鋭敏化感受性の小さい材料へ変更する。製作後の装置に関しては、10%しゅう酸電解エッチング試験法（JIS G 0571）や電気化学的再活性化法<sup>(12)</sup>により、非破壊的に鋭敏化の発生の有無を評価する。過去の事例の解析より、粒界型応力腐食割れの発生する限界の再活性化率は5%程度<sup>(14)</sup>とされている。購入機器に関しては、これらの試験方法により、鋭敏化の生じていないことを仕様として規定する。

運転・保全段階：鋭敏化の発生している可能性のある溶接熱影響部や、鏡板（熱間で加工された場合には鋭敏化可能性が高いが、冷間で加工後に溶接施工により鋭敏化する可能性がある）について、定期検査時点で、浸透探傷試験等により、割れ発生の有無を確認する。割れの発見された場合には、転写法を用いたマイクロ組織観察（スンプ法）により、粒界型か粒内型かを判定し、かつ超音波探傷（斜角探傷）により、割れ深さを推定する。なお、製作段階で、機器の鋭敏化発生の有無を明確にしていない場合には、10%しゅう酸電解エッチング等の非破壊検査により、鋭敏化を評価しておく必要がある。



寿命判定段階：割れの深さ、進行速度（割れ深さと使用期間から推定）、及び割れが板厚を貫通した場合の影響を検討し、機器の寿命を判定する。基本的に既に発生している鋭敏化を回復させることは不可能な場合が多い。このため、鋭敏化に起因する粒界型応力腐食割れの生じている金属表面を環境から遮断する（FRP や樹脂の被覆）とか、電気防食（カソード防食）により割れ進展を抑制するなどの対応が取れる程度で、割れ進行を完全に抑制することは不可能な場合が多い。更新策は、上記の設計段階の項で述べた様に、鋭敏化の発生しない条件で材料選定や製作方法を指定する必要がある。

このような情報の整理を形態毎に具体的なデータ含め行っていく中で、項目の不備や情報の欠落、寿命を管理する上で開発の必要な要素技術等が明らかに成っていくものと考えられる。

#### 2-3-2. 寿命予測のための形態の分類

損傷や劣化の形態によって、寿命を予測する場合の方法や顕在化する時期が異なる。しかし、類似の形態の場合に、寿命予測の考え方に共通点がある。このため、類似の形態を分類して、寿命予測を具体的に検討することは有用と考えられる。本論では、化学装置に発生する湿食を表面損傷型劣化、き裂型劣化及び材質型劣化<sup>(18)</sup>の大きく3つに分類し検討する。これらの各型には、以下の各形態が分類される。

- 表面損傷型：全面腐食、粒界腐食、孔食、すきま腐食、異種金属接触腐食、脱成分腐食、腐食摩耗
- き裂型：応力腐食割れ、遅れ割れ、腐食疲労
- 材質型：水素吸収ぜい化

実際に経験される材料損傷や劣化の形態は、材料と環境の組み合わせにより限定されている。これを、現状で知られている形態の分類と合わせて示したものが、表2-1.である。

表面損傷型は、全面腐食や孔食に代表されるように、表面から損傷が進行するため、損傷の発生が評価し易い。このため、材料選定の過程での腐食試験により、これらの形態の発生やその速度は比較的容易に評価し、使用可否の判定することができる。ただし、全面腐食においても腐食環境を適切に再現した試験を実施できないと、腐食速度の適切な予測は困難で



あり、また硝酸環境におけるステンレス鋼の粒界腐食<sup>(19)</sup>の様に、経時的に腐食速度の増加する形態の場合は、試験片の表面状態や試験時間に関して考慮する必要がある。また、孔食やすきま腐食について浸漬試験で使用可否を判定することは困難な場合が多く、電気化学試験を浸漬試験と併用して推定することもある。この型に分類される形態では、実機として使用後の寿命評価が問題となるケースが多い。具体的には、炭素鋼製熱交換器の冷却水環境での孔食、高温高濃度硝酸環境でのステンレス鋼の粒界腐食、等が挙げられる。

き裂型劣化の代表形態は応力腐食割れであり、表面型の各形態に比較して、その発生を評価試験方法が困難であり、かつ一般に進行速度の大きい特徴がある。このため、漏れ等の損傷原因と成る件数が多く、化学装置の健全性を維持するために発生可能性を注意すべき重要な損傷形態である。

この損傷について寿命予測を行うためには、設計・製作段階で想定環境における、発生可能性を信頼性高く評価する必要がある。これを行うために、関連データを収集もしくは実験的に検討し、応力腐食割れ発生の条件、その評価方法を明確化することが必要である。

湿食の形態の中で材質劣化型と分類されるのは、チタン<sup>(20)</sup>やタンタルで発生する水素吸収ぜい化である。高張力鋼の遅れ割れも水素ぜい化の一形態と考えられる。この形態は、高圧の水素ガス環境、非酸化性酸環境及び異種金属と接触する等により水素発生電位に保持される場合の3つのケースで生ずる。このため、材料選定の段階で、これらの環境条件に該当する場合には、想定環境で浸漬試験を実施し、その前後で試験片の水素量の変化を測定し、実機材料としての使用可能性を判定する。材質劣化型の寿命予測における課題は、使用開始後に非破壊的に水素吸収量やぜい化程度を評価する方法が明確でない点である。



表 2-1. 損傷形態と材料

材料 炭素鋼		ステンレス鋼	Ni-Mo(-Cr)合金	Ti	Ta	Cu 及びその合金
損傷形態	全面腐食	強酸・強アルカリ	酸化性酸	強酸	強酸	酸・アルカリ
	孔食	中性（冷却水等）				中性
	すきま腐食		中性塩化物	高濃度塩化物		
	粒界腐食		酸化性、鋭敏化材		酸含む非水	
	その他（発火）				酸素、塩素等	
	粒界型応力腐食割れ	アルカリ	鋭敏化材	非酸化性酸	酸含む非水	アンモニア
き裂型	粒内型応力腐食割れ	シアン				
	腐食疲労	種々				種々
	遅れ割れ	種々（高強度鋼）				
材質型	水素ぜい化			非酸化性酸・水素	非酸化性酸・水素	

斜線で示した三つの形態について、3章から5章にて検討結果を紹介する。



これが可能になれば、水素吸収ぜい化の発生する機器の信頼性の向上が図れる。

以上の各形態分類の寿命予測における特徴をまとめて、表 2-2. に示す。

#### 2-4. 化学装置の寿命予測のための検討課題

以上の検討で、装置のライフサイクル全体に適応できる知識データ・ベースの必要性が認識された。このデータ・ベースは、劣化や損傷形態毎に整備し、その発生機構、発生条件、発生可能性の評価方法、材料の劣化程度の検出方法、稼働中の監視方法、検査方法、使用限界の決定方法、寿命延長策、材料の再生方法等の各項目に関する情報を、設計者や運転、保全担当者に提供できることが必要と考えられる。しかし、形態によって、これらの各項目の中で寿命管理のために必要な情報の項目や課題は異なることが、表 2-2. の検討より明らかになった。このため、以下の各章では、三つに分類した形態のそれぞれ代表的な事例を通して、それらの形態毎の寿命予測における課題について、研究した結果を紹介する。各分類の課題は、以下の各項である。

表面損傷型の形態の課題は、合理的な寿命評価方法の明確化（損傷の進行速度、損傷の統計的な分布を考慮）、損傷を抑制し寿命延長を計るため損傷の加速要因を明確化、等である。

き裂型の形態の課題は、き裂型損傷の発生機構や発生条件を明確化や、き裂発生の可能性を明確化するための評価方法を明らかにすること、等である。

材質劣化型の形態の課題は、実際に使用されている装置の水素吸収量を非破壊的に評価する方法を明らかにすることや、水素吸収量と機械的強度の関係を明確化すること等である。

以上の結果を受け 6 章では、各形態の寿命予測、寿命管理の流れや知識データ・ベースの具体的フォームについて検討を加える。

#### 2-5. まとめ

本章では、装置材料の寿命予測を行うに当たり以下の各項の検討が有効で、かつ必要で



表 2 - 2 . 材料の形態分類の特徴と寿命予測

形態分類	一般的な特徴	寿命予測を行う段階	寿命予測の課題
表面損傷型 (全面腐食、孔食、すきま腐食、粒界腐食)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・設計時の発生可能性評価及び稼働後の損傷進行の把握が比較的容易</li> <li>・徐々に進行</li> </ul>	設計時の予測も重要だが、稼働後の検査により損傷の発生状況を把握し、寿命を推定する。	<ul style="list-style-type: none"> <li>・合理的な寿命予測方法の明確化 (進行速度、統計的分布を考慮)</li> <li>・腐食加速要因の明確化</li> </ul>
き裂型 (応力腐食割れ)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・設計時の発生可能性評価及び稼働後の損傷進行の把握が困難</li> <li>・進行速度が早い</li> </ul>	設計段階での損傷発生可能性の評価が重要。	<ul style="list-style-type: none"> <li>・損傷発生可能性の評価方法</li> <li>・損傷発生機構・要因の明確化</li> </ul>
材質型 (水素吸収ぜい化)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・設計時の発生可能性評価及び稼働後の損傷進行の把握が困難</li> <li>・進行速度は使用条件に依存</li> </ul>	設計段階での損傷発生可能性の評価が重要。また、稼働後劣化の発生状況の把握も必要。	<ul style="list-style-type: none"> <li>・設計段階での損傷発生可能性の評価方法</li> <li>・損傷程度の非破壊的評価方法</li> </ul>



あることを明らかにした。

1. 装置のライフサイクル（全使用期間）を通して寿命管理を行う必要がある。具体的には、設計・製作段階、運転・保全段階、寿命判定段階それぞれで行うべき寿命評価のための検討項目や試験・検査方法の明確化、そのために必要な知識データ・ベースの整備、各段階の寿命関連の情報の相互交流のための履歴データ・ベースの整備を行う必要がある。
2. 装置材料の損傷や劣化の形態毎の、寿命に関する情報の整備が必要である。具体的には、対象とする形態について発生機構、発生条件、前項のライフサイクル各段階での対応（評価項目や検査法）やそれを支持するデータ、及び寿命の判定基準（使用限界）をデータ・ベースとして整備する。
3. 類似の形態を分類することにより、そのグループにおける寿命予測を行う場合の特徴や課題を明確化することができる。分類は、「表面損傷型」「き裂型」「材質劣化型」の3つに分けることが有効である。
4. 「表面損傷型」の形態では、装置の使用開始後、損傷の統計的発生状況や進行速度の把握し合理的に寿命予測を行うこと、また寿命を支配する要因を明らかにし寿命延長策を実施することが課題である。「き裂型」では材料選択時にその発生可能性を評価する必要がある、このためには損傷の発生機構や発生条件、その試験方法を明らかにする必要がある。「材質劣化型」では、実機の水素吸収やこれによる材料の機械的特性の変化を非破壊的に評価することが、寿命予測を行う上での課題である。

#### 参考文献

- (1)大島榮次、プラントのライフサイクルと寿命予測、安全工学、30（1991）p.329
- (2)今川博之、設備の腐食損傷からみた保全技術者の対応、配管技術、'95.12.（1995）p.90
- (3)日本設備管理学会ライフサイクル保全研究会、「ライフサイクル保全に関する研究」日本プラントメンテナンス協会（1995）
- (4)化学装置材料委員会、化学工学、化学工学協会、48（1984）p.158
- (5)武川哲也、「金属の割れ・破壊総合資料集」、経営開発センター（1983）p.45
- (6)山崎弘郎編、「異常の検出と予知」工業調査会（1988）p.239
- (7)日本機械学会編、「動力プラント・構造物の余寿命評価技術」技報堂出版（1992）p.23



- (8)中原正大、高橋克、防食のための材料選定、防食技術、38 (1989) p.98
- (9)斉藤浩ら、化学工学、44 (1980) p.141
- (10)今川博之、腐食と割れの非破壊検査と診断技術、防食技術、37 (1988) p.219
- (11)NACE : "Form of Corrosion"
- (12)梅村文夫、明石正恒、川本輝明、防食技術、29 (1980) p.163
- (13)中原正大、高橋克、EPR 法による化学プラント材料の非破壊的評価、'82 春期学術講演会  
予稿集、腐食防食協会、A-211 (1982) p.94
- (14)中原正大、高橋克、化学工場におけるオーステナイト系ステンレス鋼応力腐食割れ事例の  
研究、腐食防食'86 (1986) p.213
- (15)中原正大、高橋克、ステンレス鋼の外表面応力腐食割れ事例、防食技術、35 (1986) p.467
- (16)中原正大、高橋克、化学工場における ESCC 事例、腐食防食'85 (1985) p.217
- (17)H.J.Wiester、et al.、Arch. Eisen.、30 (1959) p.293
- (18)庄子哲雄編、「経年劣化と寿命予測」、リアライズ社 (1994) p.3
- (19)田村孝市、中原正大、高橋克、硝酸環境におけるステンレス鋼の腐食試験法とその適用例、  
第35回腐食防食討論会講演集 (1988) p.287
- (20)M. Nakahara、M. Takahashi、A Case Analysis of Hydrogen Absorption Embrittlement  
of Titanium in an Organic Acid Environment、"Life Prediction of Corrodible Structures,  
Volume II", NACE (1993) p.1219



### 第3章 炭素鋼製熱交換器伝熱管の冷却水環境での 孔食に関する寿命予測

#### 3-1. はじめに

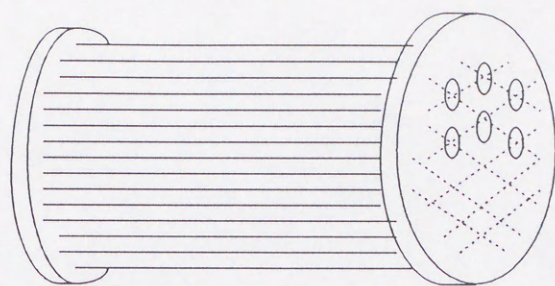
冷却水で冷却されている炭素鋼製多管式熱交換器（熱交と略す）は、基本的な化学装置として化学プラントにおいて数多く用いられている。この種の熱交は、冷却水環境から孔食が発生し経時的に進行するため、孔食が伝熱管を貫通する、すなわち洩れに至る寿命を予測し、更新することを前提に用いられている。寿命予測の方法には種々の手法が用いられているが、最近では極値統計による寿命予測<sup>(1)(2)</sup>が行われる様になった。現状の基本的な適用方法の流れを模式的に図3-1.に示す。この図に示すように、極値統計は熱交の一部分の孔食分布に関するデータから、検査時点での熱交全体としての最大孔食深さを推定するために利用される。この解析を2回以上繰り返し（図3-1. (4)の例では3回）、最大孔食深さの経時変化より、伝熱管板厚を孔食が貫通する時期を予測している<sup>(3)</sup>。このように極値統計は、孔食の進行速度やその進行の支配要因に関して情報を与える訳ではない。しかし、熱交の寿命を予測するためには、孔食の進行に関するデータが重要であり、また熱交の寿命を延長するためには、孔食の進行を支配する要因を明確化する必要がある。

現状行われている熱交の極値解析データは、これらの情報を含んでいないが、個別の熱交についての検査時点での孔食の発生状況に関する定量的なデータとして、従来にない有用性があると考えられる。

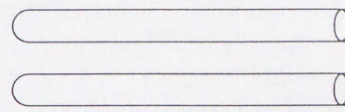
一部で、極値統計データの経時変化を基に寿命予測を行おうとする試みが、タンク底板の腐食<sup>(2)(4)</sup>等で行われている。しかし、これらの研究は公表されている解析データやアンケート調査で回答されたデータを基にしているため、データの数自体が少なく、また使用条件との関連も明確にされていない。

図3-1. 中に示したように、孔食の最大値分布の位置パラメータ $\lambda$ 及び尺度パラメータ $\alpha$ は、極値分布の特徴を代表する特性値である。 $\lambda$ は最大値分布の最頻値であり、最大値分布の平均値 $\mu$ と次式の関係<sup>(5)</sup>がある。すなわち、孔食の平均的な進行を示す値であり、この値が大きいほど全体的に孔食が進行していることを示す。

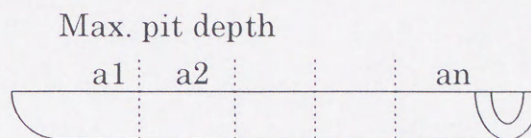




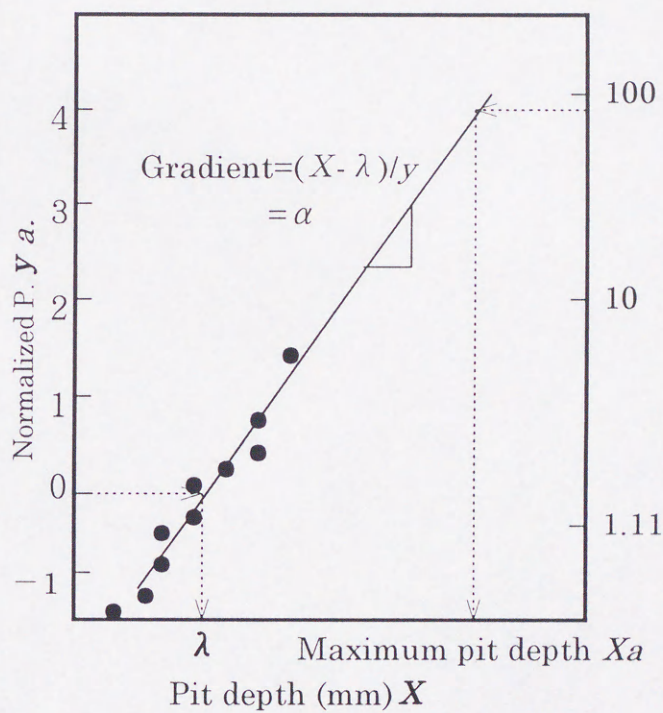
Heat exchanger



(1) Sampling (Some)



(2) Measurement of maximum pit depth



Return period  $T$

Where

$X$  : Pit depth

$y$  : Normalized P.

$T$  : Return period

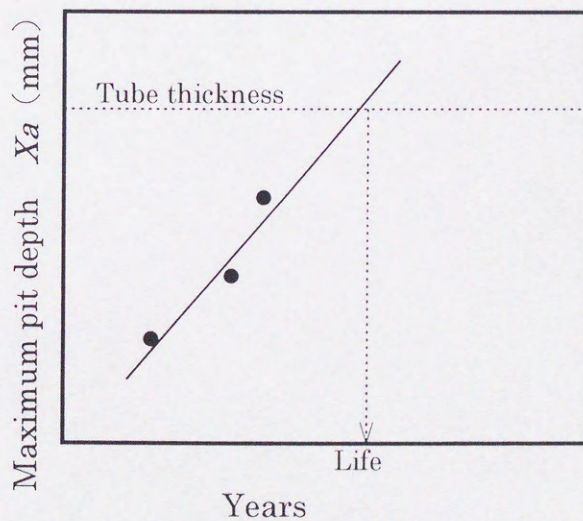
$\lambda$  : Location parameter

(Mode)

$\alpha$  : Scale parameter

(Variation)

(3) Extreme value plot of maximum pit depth



(4) Time dependence of maximum pit depth for life estimation

図 3 - 1. 極値統計を用いた熱交寿命予測の流れ



$$\lambda = \mu - \gamma \alpha \quad (\mu : \text{平均値}, \gamma = 0.577: \text{Euler 定数}) \quad (1)$$

$\alpha$  は最大値分布の勾配の逆数であり、分散  $\sigma$  と次式の関係<sup>(5)</sup>がある。すなわち、孔食のばらつきを示し、この値が大きいほど局部的に孔食が進行していることを示す。

$$\alpha = (\sqrt{6/\pi}) \sigma \quad (2)$$

$\alpha/\lambda$  は、孔食の平均的進行に対する孔食のばらつきの程度を示し、この値が大きいほど局部腐食として進行し、逆にこの値が小さいと全面腐食に近づくことを示している。

これらの孔食の分布に関するデータ ( $\lambda$ 、 $\alpha$ ) と、熱交の使用期間や使用条件 (設計条件、運転条件及び水質) を比較検討することにより、孔食の進行やその使用条件依存性を明らかにできる可能性がある。孔食の進行と使用期間や使用条件の関係が明確化できれば、現状より、より合理的に熱交の寿命を予測することが可能となると予想され、また孔食の進行を抑制する設計や運転の条件を採用することにより熱交寿命の延長を計ることが可能になるものと考えられる。

本研究では、冷却水使用の炭素鋼製多管式熱交に関して極値統計 (孔食の最大値分布) データとそれらの熱交の使用期間、設計条件、運転条件に関するデータを収集し、孔食の進行とそれらの条件の関連について多変量解析等を利用して検討した。これらの検討より、熱交の孔食による寿命予測や、熱交の寿命延長策について明らかにする。

### 3-2. 解析対象について

本研究の解析対象は、冷却水環境で使用されている炭素鋼製多管式熱交 (めっき鋼管は除く) で、冷却水側からの孔食が寿命を支配している熱交である。対象熱交に関して以下の測定手順に従って求められた、極値分布の特性値 ( $\lambda$ 、 $\alpha$ ) や熱交としての最大孔食深さをデータを収集した。

#### 3-2-1. 孔食深さの極値統計

冷却水中で発生する孔食深さの基本分布が正規分布<sup>(6)</sup>に従い、分布の裾のが指数タイプであるとされているため、分布の解析に二重指数分布の適用が可能である。このため、従来より熱交の孔食について、二重指数分布のなかで最大値分布 (Gumbel 分布)<sup>(7)</sup>が適用され



ている。

本研究における標準的な孔食データの採取方法は以下の通りである。

・管内通水熱交：プラントの定期点検時に、数本の伝熱管（全体の熱交面積の0.6%程度）を抜く。これを半割にし、所定のサンプルサイズ（0.2 mから2 m）に切断する。錆をワイヤブラシ等で除去後、熱交毎に10点から20点の個々のサンプルより最大孔食深さをポイントマイクロメータで測定し記録する。この最大孔食深さのデータを、MVLUE法<sup>(8)</sup>を用いて極値解析を行い、分布の特性値（ $\lambda$ 、 $\alpha$ ）を求め、これと再帰期間（ $T$ ）より熱交としての最大孔食深さを推定する。

・管外通水熱交：管束外周部の管について、サンプリング範囲を決定し、これについて、超音波肉厚計とデプスゲージにより非破壊的に孔食深さを測定した。サンプルサイズや極値分布の特性値の決定方法は、管内通水の場合と同様である。

### 3-2-2. 収集したデータの種類

本研究においては、以上の各熱交の極値解析、使用条件、冷却水水質等についての情報を収集した。

1. 極値解析：極値分布の特性値である位置パラメータ $\lambda$ （最頻値）、尺度パラメータ（極値分布の勾配の逆数でばらつきを示す）、及び再帰期間 $T$ （サンプルの面積の熱交全体面積に対する比）、極値解析より推定された熱交全体としての最大孔食深さ $X_a$
2. 使用条件：使用期間 $Y$ （年）、熱交の形式（固定管板式 $F$ 、U字管式 $U$ 、遊動頭式 $H$ ）、管肉厚 $t$ （mm）、冷却水流路（管内、管外）、プロセス流体入口温度 $P_i$ （℃）、冷却水入口温度 $W_i$ （℃）、冷却水流速 $V_w$ （m/sec）、熱交としての総括伝熱係数 $H_t$ （Kcal/m<sup>2</sup>hr℃）、非定常運転の有無（化学洗浄等）
3. 冷却水水質：開放循環系冷却水の濃縮倍数 $N$ 、 $pH$ 、飽和指数（25℃で算出）<sup>(9)</sup> なお、調査対象の冷却水系には、ホスホン酸塩系インヒビタが添加されていた

以上の熱交の使用条件及び水質に関するデータは、調査時点（1990年から1992年）に測定されたデータを基にしている。実際には、冷却水の流速や水質等の変動があったものと考えられる。



### 3-2-3. データ件数

データ収集された管内通水の熱交件数は98件（4冷却水系）であるが、使用条件に関するすべての項目についてデータを収集できたのは、この内34件（3冷却水系）であった。

データの収集できた管外通水の熱交件数は9件（1冷却水系）であった。

なお本研究では、極値解析が一回行われている場合を1件とした。このため、同一の熱交が二回以上極値解析されている場合は、それらを独立な件数とした。

管内通水の34件及び管外通水の9件についてのデータの範囲と平均値を表3-1.に示す。これより、管内通水の熱交では一般的な熱交の使用条件<sup>(10)</sup>に比較して、冷却水流速が比較的高く、また高濃縮された冷却水が使用されていたことが明らかである。これに対し、管外通水されていた熱交の冷却水流速は、相対的に小さい。

### 3-3. 管内通水の熱交データ解析

#### 3-3-1. 極値統計の特性値（ $\lambda$ 、 $\alpha$ 及び $\lambda/\alpha$ ）の経時変化

図3-2.及び図3-3.に、98件の熱交についての $\lambda$ 及び $\alpha$ を使用期間に対して示す。これらの図において、冷却水系毎（4冷却水系）にシンボルを変えて示してある。これらより、 $\lambda$ 及び $\alpha$ は5年から10年程度の使用初期には若干増加傾向を示すが、その後は増加傾向を示していないように見受けられる。図3-4.に $\alpha/\lambda$ を使用期間に対してプロットした結果を示す。これより、 $\alpha/\lambda$ は5年目までの使用開始初期にやや高い値もあるが、それ以降は、0.1から0.4程度の

値の範囲にあり、使用期間依存性の小さいことが明らかである。

これらのパラメータの使用期間依存性を検討するため、比例関係、指数則及び対数則それぞれの場合について相関係数を求めた結果が、表3-2.である。指数則については、3つ値の乗数について検討した。これより、 $\lambda$ も $\alpha$ も対数則が最も使用期間と相関の高いこと、しかしいずれの場合も相関係数は低く $\lambda$ で0.54、 $\alpha$ で0.43であること等が明らかになった。また $\alpha/\lambda$ は、使用期間に対しほとんど相関を示さないことが確認された。

腐食進行（極値分布では $\lambda$ が対応）の時間依存性が、対数則に従うとする結果は、これ



表 3 - 1. 収集された炭素鋼製熱交換器の使用条件

Pass of water	Inside of tube		Shell side	
No. of extreme analysis	34		9	
Design and operation conditions	Range	Mean	Range	Mean
・Duration of service (year)	2~20	9.2	10~21	14
・Tube thickness (mm)	2.0~2.9	2.0	2.9~10.2	6.1
・Entrance temperatur of process fluid (C)	-1~260	85	40~160	101
water (C)	20~37	25	10~25	23
・Over all heat transfer coefficent (Kcal/m <sup>2</sup> HrC)	89~1800	400	90~290	200
・Cooling water velocity (m/s)	0.56~2.6	1.4	0.23~0.8	0.59
Return period	320~12300	3600	56~1900	850
No. of cooling towers	4		2	
Cooling water quality	Range	Mean	Range	Mean
・Cycles of concentration	5.5~7.5	6.1	5.2~5.9	5.6
・pH	8.7~8.9	8.8	8.2~8.5	8.4
・Saturation index	1.7~1.9	1.9	0.9~1.0	1.0
・Conductivity (uS/cm)	790~910	830	570~710	640



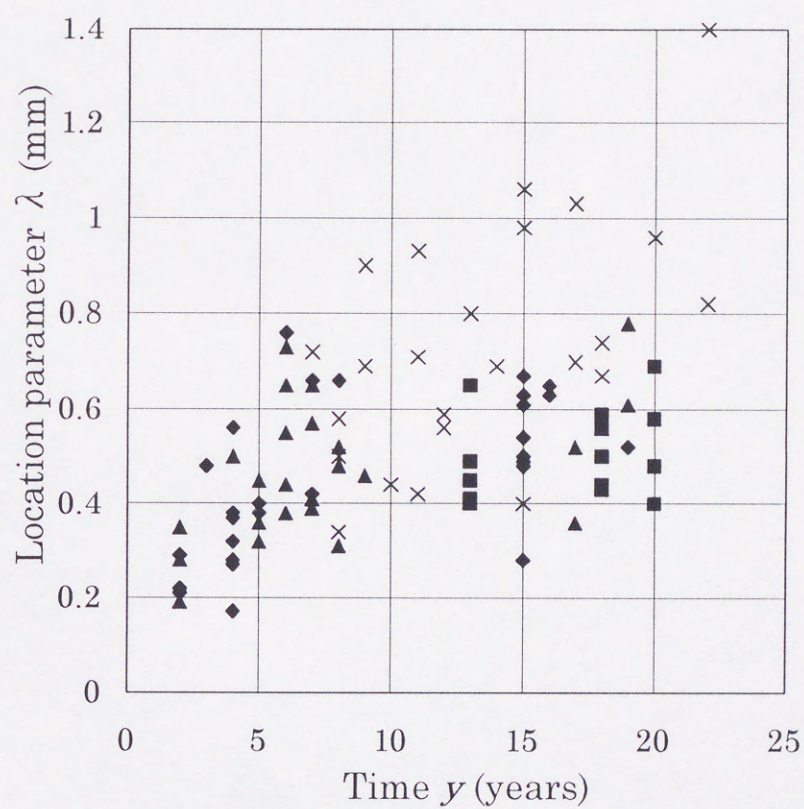


図3-2. 位置パラメータ $\lambda$ の熱交使用  
期間依存性

◆CT1 ■CT2 ▲CT3 ×CT4



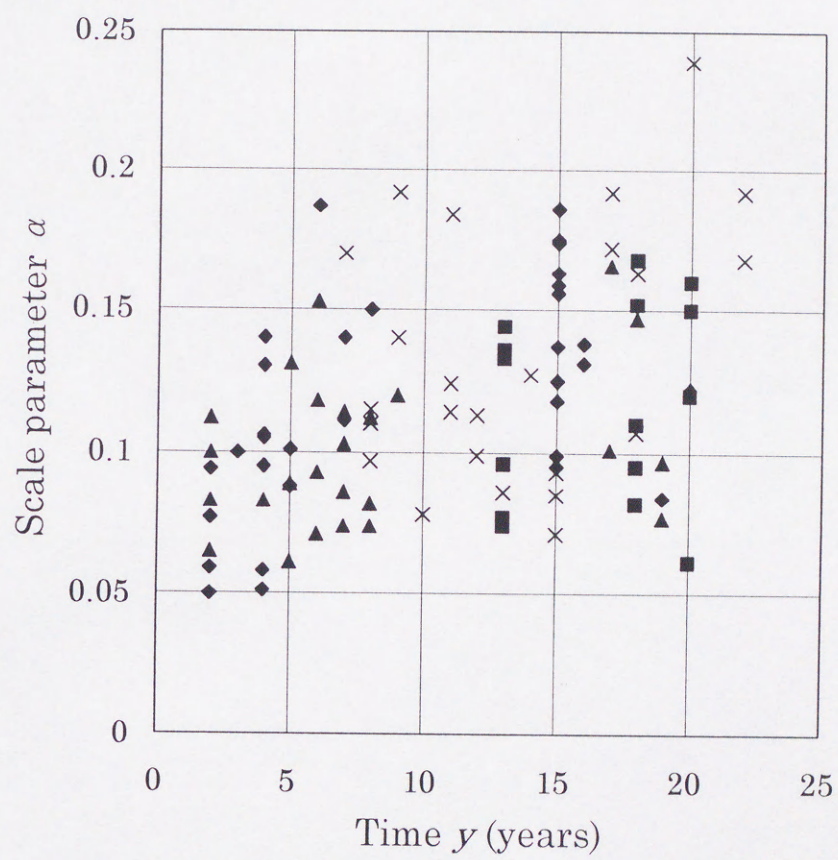


図3-3. 尺度パラメータ $\alpha$ の熱交使用期間依存性

◆CT1 ■CT2 ▲CT3 ×CT4



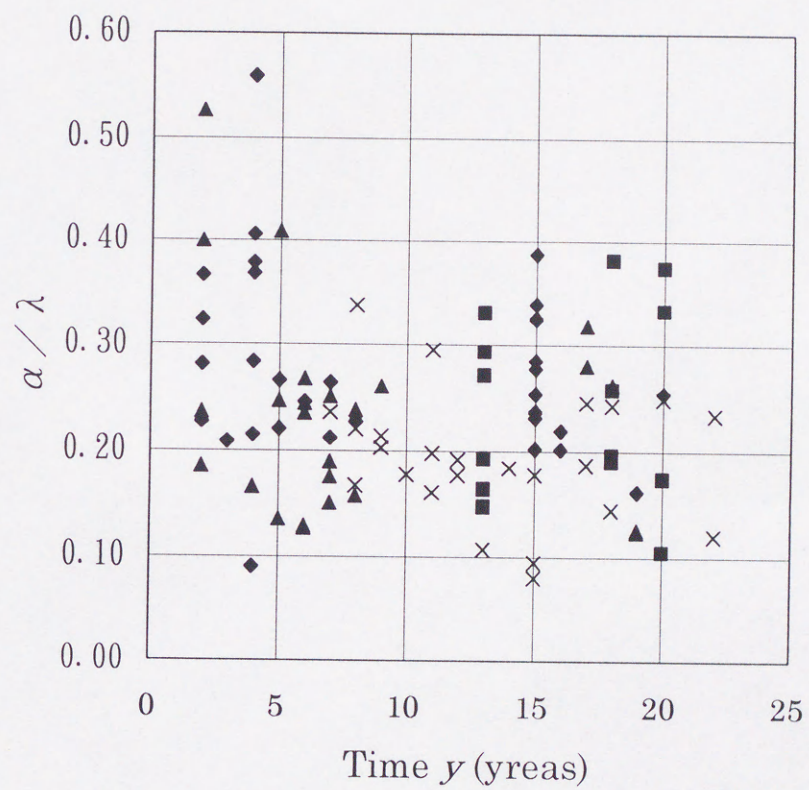


図3-4.  $\alpha/\lambda$  の熱交使用期間依存性  
 ◆ CT1    ■ CT2    ▲ CT3    × CT4



表 3 - 2. 極値分布のパラメータ ( $\lambda$ 、 $\alpha$ 、 $\alpha/\lambda$ )  
と熱交使用期間との相関

	Linear	Power model			Log.
	Y	$Y^{1/2}$	$Y^{1/3}$	$Y^{1/5}$	log Y
$\lambda$	0.507	0.526	0.532	0.536	0.540
$\alpha$	0.415	0.425	0.427	0.429	0.429
$\alpha/\lambda$	-0.224	-0.254	-0.264	-0.272	-0.284



までも水道水中のアルミ合金<sup>(11)</sup>や冷却水中の鋼管<sup>(12)</sup>について得られている。表3-2.もこれらと類似の結果を与えている。しかし、本件のデータで $\lambda$ や $\alpha$ の使用期間との相関が小さい。この原因は個別の熱交の使用条件に差があり、腐食進行の時間依存性にもばらつきが生じたものと推測される。

### 3-3-2. $\lambda$ と $\alpha$ の重回帰分析

孔食の平均的な進行( $\lambda$ )やそのばらつき( $\alpha$ )に、熱交の使用条件や水質がどのように影響するかを検討するため、これらの値を目的変数とし、使用条件等を説明変数とする重回帰分析を行った。この際、使用期間については、表3-2.の結果を受け、使用年の対数を用いて回帰分析を行った。対象は、目的変数とした各項のデータのそろった34件のデータである。解析は、JUSE、QCAS/MA1{(株)日科技研}を用いて行った。表3-3.に重回帰分析結果として、各説明変数の偏回帰係数、 $t$ 値(この値の絶対値が大きい説明変数ほど、目的変数に対する有意性が大きいと判定される)<sup>(13)</sup>、及び重相関係数を示す。

これより、 $\lambda$ の重相関係数が0.85、 $\alpha$ のそれが0.73とそれぞれ比較的良好な相関のあることが明らかである。 $\lambda$ に対しては、使用期間、冷却水流速、冷却水の飽和指数や濃縮倍数、総括伝熱係数の寄与が大きく、これらの偏回帰係数が正であるから、これらの値が大きくなるほど $\lambda$ の値は大きくなり、孔食が全体として進行することを示している。 $\alpha$ に対しては、使用期間、冷却水の入口温度の偏回帰係数が正であり、正の相関のあることが明らかである。これに対し、冷却水の飽和指数や濃縮倍数及び総括伝熱係数の偏回帰係数は負であり、 $\alpha$ とこれらの項目は負の相関のあることが明らかである。すなわち、冷却水の入口温度を高めることは、孔食のばらつきを大きくするが、高濃縮で飽和指数の高い冷却水管理は孔食のばらつきを抑制することが推定される。水質の項目(飽和指数と濃縮倍数)の孔食進行に対する影響は、 $\lambda$ と $\alpha$ で逆であることが明らかになった。熱交としての寿命に、各条件がどのように影響するかに関しては、3-3-4.にて検討する。

表3-3.の結果の中で、 $\lambda$ や $\alpha$ に寄与の大きかった項目について、その物理的意味について考える。使用期間を経るに従って、 $\lambda$ も $\alpha$ も大きくなるのは、孔食が進行するため、必然的と考えられる。冷却水流速と $\lambda$ に正の相関があるのは、流速が大きいほど溶存酸素が供給が大きくなり、孔食の平均的な進行を加速するためと推定される。ここで、重回帰



表 3-3.  $\lambda$  及び  $\alpha$  を目的変数とした重回帰分析結果 (偏回帰係数と  $t$  値を示す)

Abbrevi.	Con- stant	Years (in Y)	Heat ex. type#1	Temper. of proc. fluid (C)	Temper. of cool. water (C)	Heat#2 transfer coeffi.	Cooling water v. (m/sec)	Unusua- opera- tion#3	Satura- tion index	Cycles of con- centra.	Multi- rela- tion coeffi- cient
Variable	Numer.	Numer.	Class	Pi	Wi	Ht	Vw	Class	Numer.	Numer.	
$\lambda \times$ 1000	-12000	120	F:0 U:-77 H:120	-0.27	-13	0.10	54	Y:0 N:141	4700	560	0.85
$t$	-1.1	4.2	-	-0.58	-0.74	1.0	1.4	-	1.1	1.0	
$\alpha \times$ 1000	6900	22	F:0 U:43 H:27	0.038	11	-0.055	6.8	Y:0 N:-1.3	-2700	-360	0.73
$t$	2.1	2.5	-	0.29	2.1	-1.9	0.61	-	-2.1	-2.2	

#1:F:Fixed type, U:U-tube type, H:Flowting head type. #2:unit, Kcal/m<sup>2</sup>HrC.

#3:Example of unusual operation of heat exchanger is chmical cleaning of process side.



分析した熱交のデータは、すべて管内通水であり、かつ冷却水の流速が表3-1. に示したように0.5m/sec以上と比較的高流速で運転されていた熱交に関するデータであった。このため、従来より低流速の場合に、孔食の加速が生ずるとされる<sup>(14)</sup>流速である0.3m/sec以下のデータは含んでいないため、表3-3. に示した $\lambda$ と冷却水流速の関係が得られたものと推定される。飽和指数と $\alpha$ に負の相関がある原因については、飽和指数の高い水質では、伝熱管表面にスケール成分を含む保護皮膜<sup>(15)</sup>が生成し、孔食進行の局所的な進行を抑制するのではないかと推定される。これら以外にも、 $\lambda$ や $\alpha$ への寄与の大きい項目がいくつか存在するが、現状ではデータ数や使用条件の範囲が限定されており、一般的な傾向を示しているか、明確でない。今後データを蓄積し、同種の研究を継続し、その影響を明確化することが必要と考えられる。

### 3-3-3. $\lambda$ と $\alpha$ の回帰式を用いた熱交極値（最大孔食深さ）の推定

表3-3. に示したように、極値分布の特性値 $\lambda$ 及び $\alpha$ が回帰式として表示できたので、この結果を用い熱交の最大孔食深さ（極値）の推定を行う。

極値分布の規準化変数 $y$ は、次式のように定義される。

$$y = (x - \lambda) / \alpha \quad (3)$$

ここで、 $x$ はこのサンプルにおける最大孔食深さである。変数 $x$ がGumbel分布に従うとき、その累積分布関数 $F(x)$ は、次式の二重指数関数で与えられる。

$$\begin{aligned} F(x) &= \exp[-\exp\{-(x - \lambda)/\alpha\}] \\ &= \exp[-\exp(y)] \end{aligned} \quad (4)$$

再帰期間 $T$ と累積分布関数 $F(x)$ との関係は次式で示される。

$$F(x) = 1 - 1/T \quad (5)$$

(4)式と(5)式より、 $y$ を $T$ の関数として展開すると次式が得られる。

$$y = -\ln\{-\ln(1 - 1/T)\} \quad (6)$$

ここで、再帰期間は一般に大きな値（ $T > 18$ ）であり、次の近似が成り立つ。

$$y = \ln T \quad (7)$$

(3)式に(7)式を代入し、 $x$ に対して展開する。熱交としての最大孔食深さ（ $x_r$ とする）は、次式のように示される。



$$x_r = \lambda + \alpha \ln T \quad (8)$$

(8)式の $\lambda$ 及び $\alpha$ に表3-3.の結果を代入することにより $x_r$ は次式のように示される。

$$\begin{aligned} x_r = & \{6900 \ln T - 12000 + \ln Y(22 \ln T + 120) + \left[ \begin{array}{l} F:0 \\ U:43 \ln T - 77 \\ H:27 \ln T + 120 \end{array} \right] \\ & + Pi(0.038 \ln T - 0.27) + Wi(11 \ln T - 13) + Ht(-0.055 \ln T + 0.1) \\ & + Vw(6.8 \ln T + 54) + \left[ \begin{array}{l} Y:0 \\ N:-1.3 \ln T + 141 \end{array} \right] + Si(-2700 \ln T + 360) \\ & + N(-360 \ln T + 620) \} / 1000 \end{aligned} \quad (9)$$

この式中の各記号の意味は、表3-3.中に示した通りである。また[ ]内は層別変数を示し、記号で示した条件に合う値、もしくは式を選択するものとする。

この $x_r$ と、個別のデータより直接推測された最大孔食深さ( $x_a$ とする)を比較して示したものが図3-5.である。両者の相関係数は0.68である。これより、熱交の使用期間や使用条件の各項を(9)式に代入することにより、極値をある程度の精度で推定することが可能であると考えられる。

#### 3-3-4. $\lambda$ 及び $\alpha$ の回帰式を用いた熱交寿命の推定

以上の検討結果を受け、個別の熱交の寿命を使用期間や使用条件から推定する手法について検討する。熱交の寿命は、最大孔食深さが伝熱管肉厚に等しくなった時点である。これより、(9)式の $x_r$ に伝熱管肉厚を代入し、同式の使用期間 $Y$ に対して展開することにより、熱交寿命の推定式を導くことが可能と考えられる。

しかし、(9)式で推定される極値( $x_r$ )は、それ自体確率的な分布を持った値であるかた、その確率分布を考慮して極値及び寿命を評価する必要がある。すなわち、推定される極値 $x_r$ は、図3-6.<sup>(16)</sup>に示すように熱交全体としての極値分布の最頻値を示している。従って、熱交全体としての最大孔食分布の累積関数{ $Fm(x)$ とする}を考えた場合、 $x_r$ は浅い方から37%に位置すること、逆に63%の孔食は $x_r$ より深い孔食であると考えられる。このため、 $x_r$ が伝熱管肉厚と等しくなる時点では、既に多くの孔食が管肉厚を貫通していることになる。しかし、実際には伝熱管の一本でも貫通すれば熱交として使用が困難



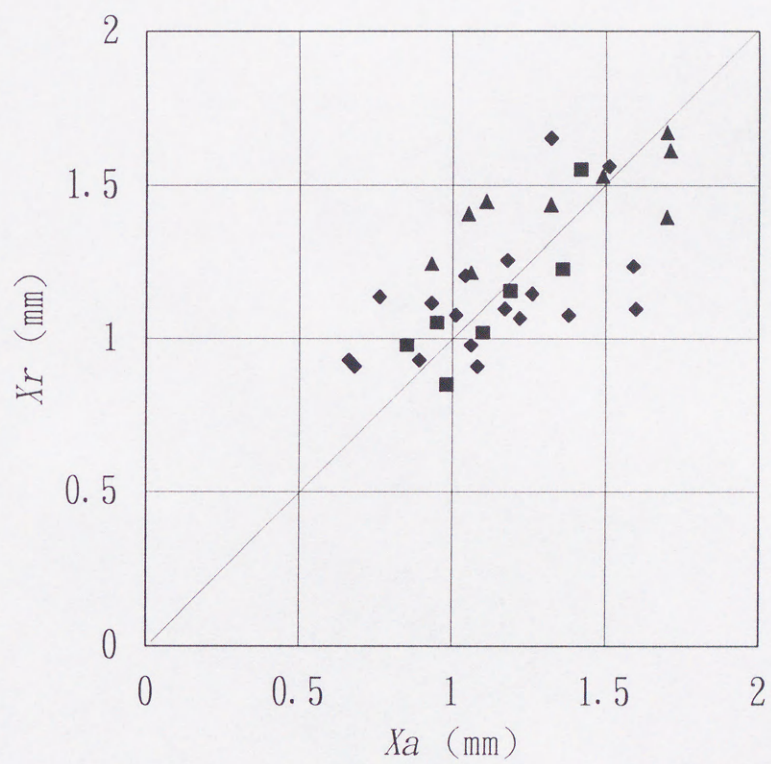


図3-5. 極値プロットより推定された極値 $X_a$ と多変量解析を用い推定された極値 $X_r$ の相関

◆ CW1    ■ CW2    ▲ CW3



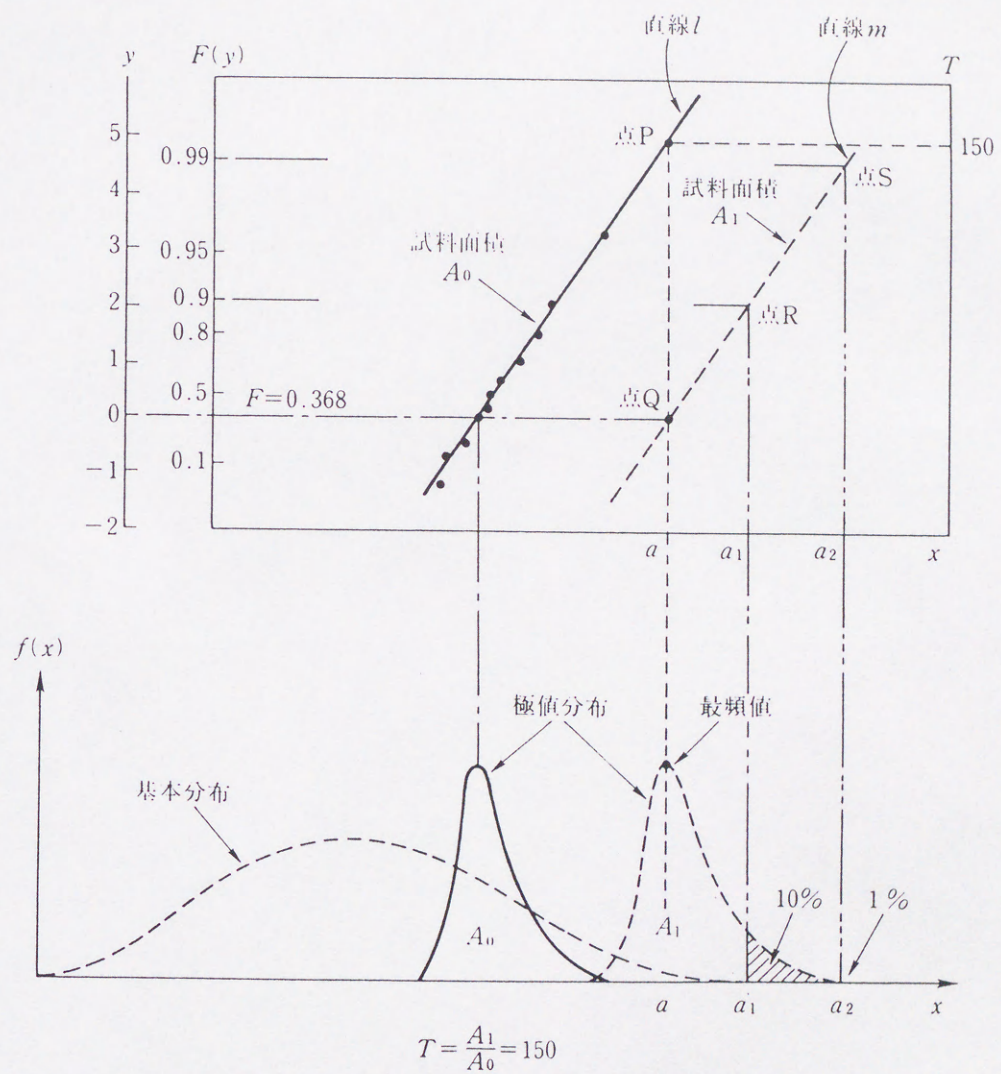


図 3 - 6. サンプルと全体の極値分布の考え方<sup>(16)</sup>



になり、寿命となる場合が多い。このため、寿命を予測する式には、極値の分布を考慮し、管肉厚の貫通確率（ $P$ とする）の考え方を導入する必要がある。ここで、貫通確率<sup>(17)</sup>  $P$ は、孔食深さの極値が伝熱管肉厚を越える確率と考えられ、熱交全体の極値の累積分布関数  $Fm(x)$  とは、 $P=1-Fm(x)$  の関係がある。

熱交全体の極値分布では、最頻値が  $x_r$  であるから、(3)式の  $\lambda$  に  $x_r$  を代入し、次式のように示される。

$$y = (x - x_r) / \alpha \quad (10)$$

この式に(8)式の関係代入すると、次式が得られる。

$$y = (x - \lambda - \alpha \ln T) / \alpha \quad (11)$$

ここで(5)式及び(6)式より  $y = -\ln(-\ln F)$  の関係があるため、貫通確率を考慮した極値 ( $x_r'$  とする) は、この関係を(11)式に代入し、 $x$  に対して展開することにより求められる。この場合の  $x$  は、 $x_r'$  と表示される。

$$\begin{aligned} x_r' &= \lambda + \alpha \ln T - \alpha \ln(-\ln F_m) \\ &= \lambda + \alpha \{ \ln T - \ln(-\ln F_m) \} \\ &= \lambda + \alpha C \end{aligned} \quad (12)$$

ただし、 $C = \ln T - \ln(-\ln F_m)$  とする。(12)式に、表3-3. に示した  $\lambda$  及び  $\alpha$  の回帰式を代入し、使用期間  $Y$  に対して展開し、かつ寿命は最大孔食深さが管肉厚に等しくなる時点であるから、極値  $x_r'$  に管肉厚を代入することにより、次式に示す寿命の予測式が得られる。

$$\begin{aligned} Y = \exp & \left[ \{ 1000 x_r' + (12000 - 6900 C) \cdot \begin{bmatrix} F: 0 \\ U: -77 + 43 C \\ H: 120 + 27 C \end{bmatrix} + Pi(0.27 - 0.07 C) \right. \\ & + Wi(13 - 11 C) - Ht(0.1 - 0.06 C) - Vw(54 + 6.8 C) \cdot \begin{bmatrix} Y: 0 \\ N: 141 - 1.3 C \end{bmatrix} \\ & \left. - Si(4700 - 2700 C) - N(560 - 360 C) \} / (120 + 22 C) \right] \end{aligned} \quad (13)$$

(13)式の特徴を例示するため、4基の熱交について同式を用いて寿命を推定し、貫通確率  $P$  に対して示したものが図3-7. である。これより貫通確率を低く抑えるためには早期に更新する必要があること、図の例ではA熱交が最も長寿命でありD熱交が最も短寿命であ



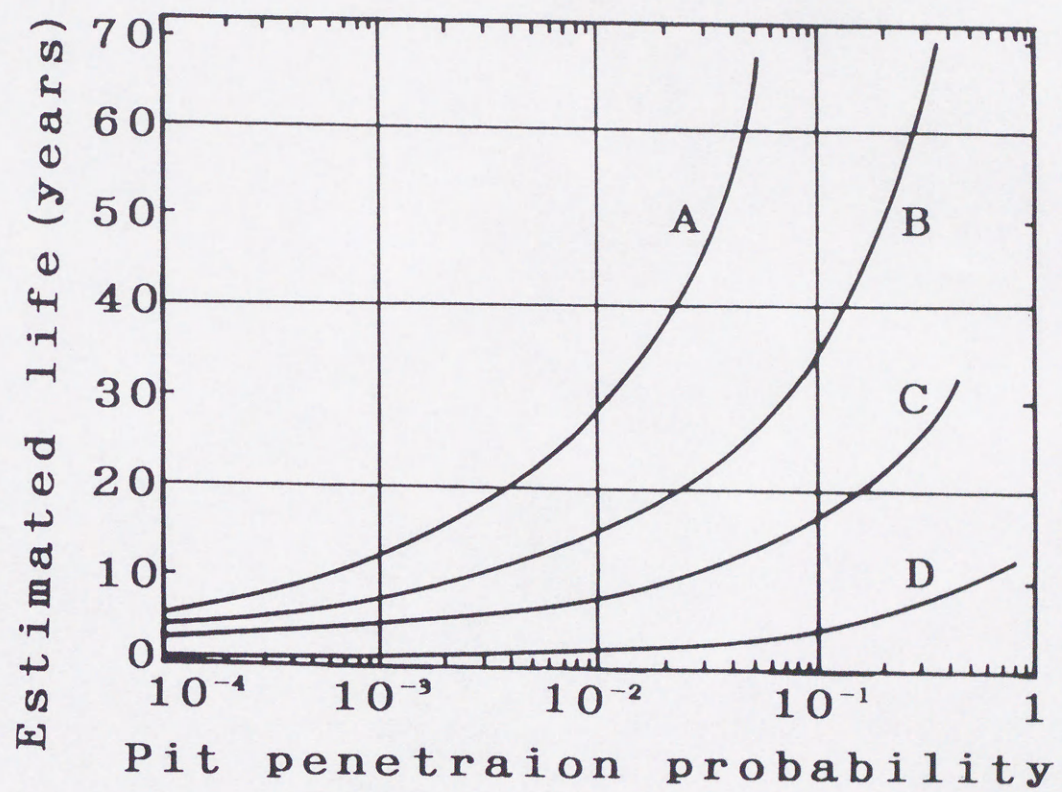


図 3-7. 寿命推定式より算出される推定寿命と孔食貫通確率の関係

(4 器の熱交 A から D について試算)



ること等が推定される。また、例えばB熱交の貫通確率を1%以下に抑制するためには、15年以内に更新する必要があることが、図3-7. より推測される。

図3-7. に示した熱交の寿命を示す曲線は、図3-1. に示した従来の個別の熱交に対して極値解析を繰り返す方法に比較して、孔食の進行や使用条件依存性を多くのデータから推定しており、より合理的な熱交寿命の推定方法であると考えられる。

熱交の使用期間や使用条件から、図3-7. に示したような寿命曲線を求めておけば、熱交の漏れに対する許容度から貫通確率を決めることにより、検査回数を減らしたり、もしくは検査を行わなくても寿命を決定することが可能となる。

現状で、熱交データや使用条件の範囲が限定されており、寿命推定の信頼性は必ずしも高くないと考えられる。今後極値データを蓄積し、それを用い寿命推定式の精度向上や、予測式の検証を行なっていくことが必要と考えられる。

### 3-3-5. 寿命延長

(13)式の寿命予測式を用いると、使用条件をどのように変更した場合に、熱交寿命を延長することが可能かを推定することができる。式中の各項目について、寿命への寄与の程度と寿命を延長する場合の改善方向を検討した結果を表3-4. に示す。ここでは、寄与の比較的明確な4項目についてのみ示す。この表に示していない項目は、その寄与が相対的に小さいと判断されたため、表中に示していない。これより、熱交寿命を延長するためには、冷却水の濃縮倍数を高め、飽和指数を高く維持することが有効であることが推定される。この結果は、表3-3. に示したように $\alpha$ を小さくする方向の運転条件と同じであり、 $\lambda$ を小さくする方向とは逆である。すなわち、熱交寿命を延長するためには、孔食の平均的な進行( $\lambda$ )を抑制するより、孔食のばらつき( $\alpha$ )を小さくする必要のあることが明らかとなった。なお、表3-4. に示さなかった冷却水流速、プロセス流体入口温度等の寿命延長への効果は、本研究に用いたデータの範囲で、相対的に小さいことも明らかとなった。



表 3 - 4 . 寿命予測式から予想される熱交寿命へ  
影響する使用条件と寿命延長方法

Parameter	Effect	Correlation	Measures to extend the life of heat exchanger
Tube wall thick.	Small	+	Thicker
Temperature of cool. water	Small	—	Lower temp.
Saturation index	Large	+	High saturation I.
Cycle of con.	Large	+	and high cycle



### 3-4. 管外通水の熱交データの解析

本研究にて収集した管外通水の熱交の極値解析データは9件であった。件数が少ないため、比較のため管内通水のデータとともに $\lambda$ 及び $\alpha$ の経時変化を示したものが図3-8. と図3-9. である。管外通水の9件には、定期的に管外面にスチームを吹き込み、管内のプロセス側の表面の化学洗浄を行う熱交と、これを行わない熱交があったため、図3-8. 及び図3-9. ではこれらのシンボルを変えて表示してある。これより、管外通水の場合、管内通水に比較して、 $\lambda$ も $\alpha$ も使用期間が長くなるに従って大きくなることが明らかである。すなわち孔食が、管内通水に比較して局在化しつつ進行する傾向の著しいことが明らかとなった。この結果は、従来より知られていた、炭素鋼製熱交の特徴<sup>(18)</sup>に一致している。

管内通水に比較して、管外通水の熱交で孔食の経時的な進行が著しい原因は、管外面の方が冷却水の流速を均一に維持することが困難であり、流速の不均一が生じ易いと考えられる。これにより、酸素濃淡電池や皮膜の不均一が生じ、孔食の進行を加速するものと考えられる。

なお、図3-8. 及び図3-9. で $\lambda$ 及び $\alpha$ の経時的な増加が、冷却水を管外に流したためか、化学洗浄を行ったためか、今回の結果だけからでは必ずしも明確でない。これに関しても、今後データを蓄積し、腐食加速要因の明確化を計る必要がある。

### 3-5. まとめ

冷却水環境で使用される炭素鋼製多管式熱交は、水側より孔食が発生・進行し、漏れに至る寿命を予測し、更新することを前提に使用されている。近年、この寿命予測に、極値統計が利用されるようになった。これにより、一部の管の検査から熱交全体としての最大孔食深さの推定をより合理的に行えることとなった。しかし、寿命予測で重要な孔食の進行の時間依存性や、また寿命延長のために必要な孔食進行と水質等の使用条件との関係は、現状明確化されていない。これらの課題を解決し、より合理的な寿命推定方法の開発と、腐食加速要因の明確化が、適切な熱交の寿命管理のために必要である。



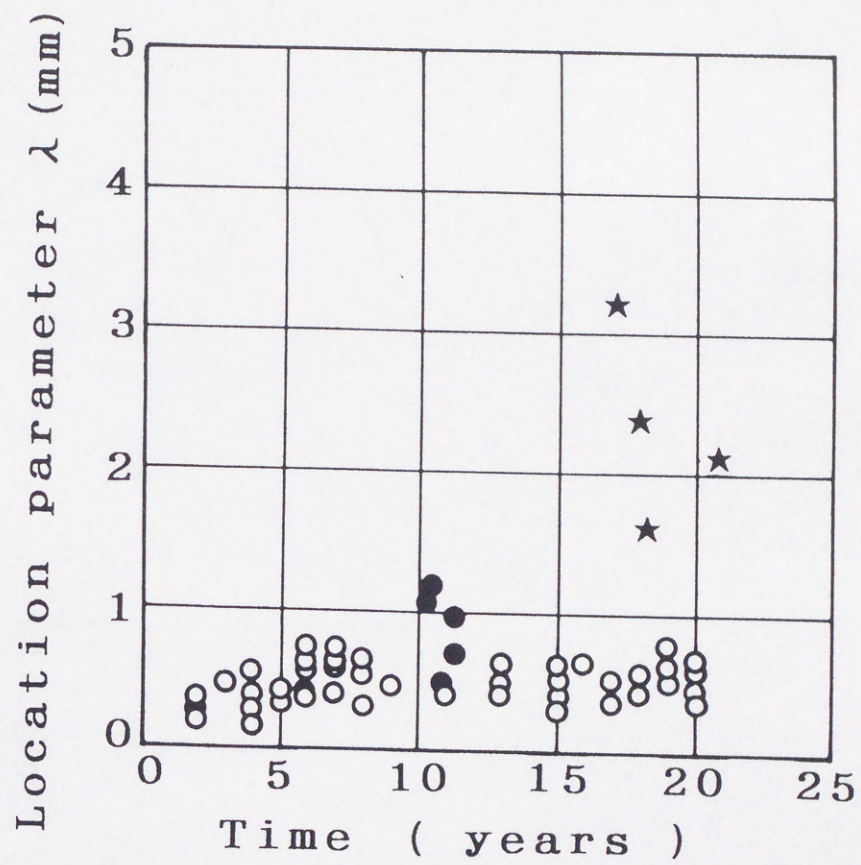


図3-8. 3カ所の異なる冷却水系の位置パラメタλの経時変化  
 (○:管内通水、●:管外通水-化学洗浄なし、★:管外通水-化学洗浄あり)



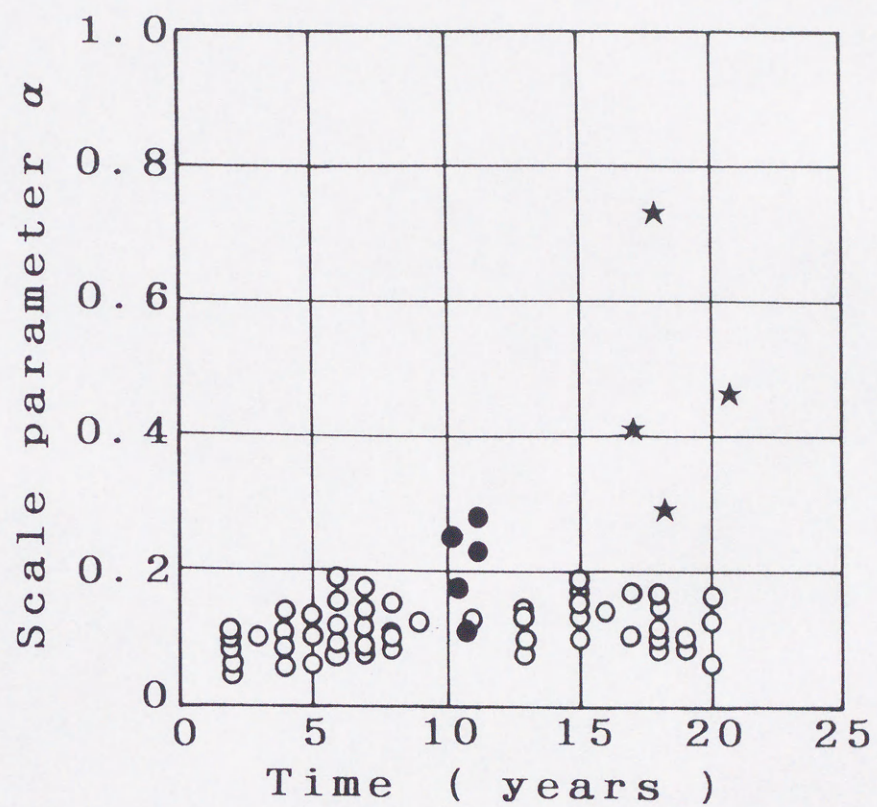


図 3 - 9 . 3 カ所の異なる冷却水系の尺度パラメタ  $\alpha$  の経時変化

(○ : 管内通水、● : 管外通水 - 化学洗浄なし、★ : 管外通水 - 化学洗浄あり)



本研究では、これらの課題について検討するため、孔食の極値分布の特性値（位置パラメータ $\lambda$ 、尺度パラメータ $\alpha$ ）とその熱交の使用期間や使用条件（水質や冷却水流速等）に関する情報を収集し、種々の解析を行った。その結果以下の結論を得た。

1. 冷却水流路の孔食進行への影響を、孔食の極値分布の特性値（ $\lambda$ 、 $\alpha$ ）の使用期間に対する依存性より検討した。その結果、管内通水の熱交に比較して管外通水の熱交の方が、孔食が経時的に進行し、また孔食の局所的進行も顕著となることが明らかとなった。これは、管外通水の方が冷却水流速の不均一が生じやすいためと考えられる。

データ数の多い管内通水の熱交について以下の各項が明らかになった。

2. 極値分布の特性値は、 $\lambda$ も $\alpha$ も使用期間に対して、増加傾向は小さく、飽和傾向を示す。これらのパラメータは、使用期間に対して対数則で近似する場合が最も相関係数が大きくなる。また、 $\alpha/\lambda$ は使用開始初期（5年以内）にやや高いが、その後は0.1から0.4の範囲にばらつき、使用期間依存性の小さいことが明らかになった。
3.  $\lambda$ 及び $\alpha$ を目的変数とし、使用期間や使用条件（冷却水水質等）を説明変数とする重回帰分析を行い、孔食の極値分布に対するこれらの影響を検討した。その結果、 $\lambda$ は使用期間、冷却水流速、冷却水の飽和指数等と正の相関のあり、重相関係数は0.85であった。 $\alpha$ は使用期間、冷却水の水温と正の相関があり、飽和指数とは負の相関があることが明らかになり、重相関係数は0.73であった。
4. 重回帰分析の結果や極値統計の関係式を用い、熱交の寿命予測式を導いた。この式には、熱交の貫通確率の考え方を導入した。これにより、熱交の使用期間や使用条件から、熱交の寿命を推定することが可能となった。しかし、現状ではデータの範囲が限定されているため、精度等の課題が残されており、今後のデータ蓄積や、実際との対応の追跡が必要である。
5. 寿命予測式を用い、熱交の寿命を延長する方向を検討した。その結果、冷却水の濃縮倍数を高め、飽和指数を高く維持することが熱交の寿命延長に有効であることを明らかにした。これは、炭酸カルシウム等のスケール生成が、熱交の孔食進行抑制に有効であるためと考えられる。



#### 参考文献

- (1) 高崎新一、紺谷武司、冷却水系の熱交換器に生ずる孔食の極値統計による評価、材料、36 (1987) p. 72
- (2) 腐食防食協会 60-1 分科会報告、防食技術、37 (1988) p. 703
- (3) 腐食防食協会編、「装置材料の寿命予測入門」、丸善 (1984) p. 57
- (4) 日本鉄鋼協会編、「構造物の信頼性評価技術分科会報告書 (腐食編)」、(1991) p. 84
- (5) (3)に同じ、p.
- (6) 正村克身、松島徹、炭素鋼配管内面に生じた孔食深さの統計的性質、材料、36 (1987) p. 47
- (7) (3)に同じ、p.
- (8) (3)に同じ、p. 124
- (9) 腐食防食協会編、「防食技術便覧」、日刊工業新聞社 (1986) p. 176
- (10) 化学工学会化学装置材料委員会編、「冷却水環境における軟鋼製熱交換器の使用実績データ集」、(1990) p. 5
- (11) 柴田俊夫、不均一腐食の確率的評価、27 (1978) p. 23
- (12) 石川雄一、尾崎敏範、保坂信義、西田修、二、三の実働機器における局部腐食データへの極値統計論解析の適用、29 (1980) p. 502
- (13) 中村正一、「多変量解析入門」、日刊工業新聞社 (1979) p. 12
- (14) (10)に同じ、p. 47
- (15) 小玉俊明、藤井哲雄、防食技術、26 (1977) p. 641
- (16) 腐食防食協会監修、ソフト“EVAN”解説、丸善 (1989) p. 17
- (17) (10)に同じ、p. 44



## 第4章 モリブデン含有ニッケル基合金の 応力腐食割れに関する研究

### 4-1. はじめに

応力腐食割れ ( Stress corrosion cracking ) は、一般にその進行速度が早く、かつ検査やモニタリングによる監視の行いにくい形態である。このため、化学装置の洩れ等の材料損傷の形態の中でも、その発生を抑制することが重要な損傷形態である。装置を安定的に運転するためには、SCC 発生を材料選定及び装置製作の段階で明確に判断し、その発生を抑制することが必要である。このためには、想定される環境条件で、採用の予定されている材料の SCC 発生条件や発生可能性を評価しておく必要がある。

Ni-Mo 合金は、非酸化性や還元性の酸性水溶液環境中で優れた耐全面腐食性を示し、かつ塩化物イオンを含む環境条件で耐応力腐食割れ性を示す<sup>(1)</sup>。このため、塩酸や硫酸等の腐食性の過酷な化学装置材料として古くから用いられている。現在 Ni-Mo 合金としては、B 合金、B2 合金及び B3 合金の3種類が市販されている。B 合金は、Ni 基で 28% から 30% の Mo を含む合金であり、1950 年代に、これら3種の合金の中で最も初期に開発された材料である。B 合金は、優れた耐酸性から、多くの化学装置材料として用いられてきたが、装置としての製作過程で、溶接熱影響部等で Mo 欠乏層の生成による鋭敏化<sup>(2)(3)</sup>により耐食性の低下する問題があった。このため、B 合金製の装置を腐食性の過酷な環境条件で使用するためには、溶接後に溶体化処理を行い、耐食性の改善を行う必要があった。これに対し、鋭敏化の原因となる合金中の C、Fe 及び Si の濃度を下げた B2 合金<sup>(4)</sup>が 1970 年代に開発された。この合金は、溶接熱影響等により鋭敏化する可能性が著しく低下できたため、製作後の溶体化処理が不必要となり、Ni-Mo 合金の適用範囲が拡大した。しかし、B2 合金は、B 合金に比較して不純物を除き  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  の生じ易い組成となったため、図 4-1.<sup>(5)</sup>に 700℃における状態図及び図 4-2.<sup>(6)</sup>に恒温変態特性図を示すように、 $\text{Ni}_4\text{Mo}$  の  $\beta$  変態 ( オーダリング ) が容易に生ずる問題点が顕在化した。このため、700℃程度の温度領域の熱履歴を受けると  $\beta$  変態により延性の低化するため、熱処理やクラッド製作 ( 炭素鋼製の母材の溶接後熱処理により B2 合金がぜい化する ) に対するの制約







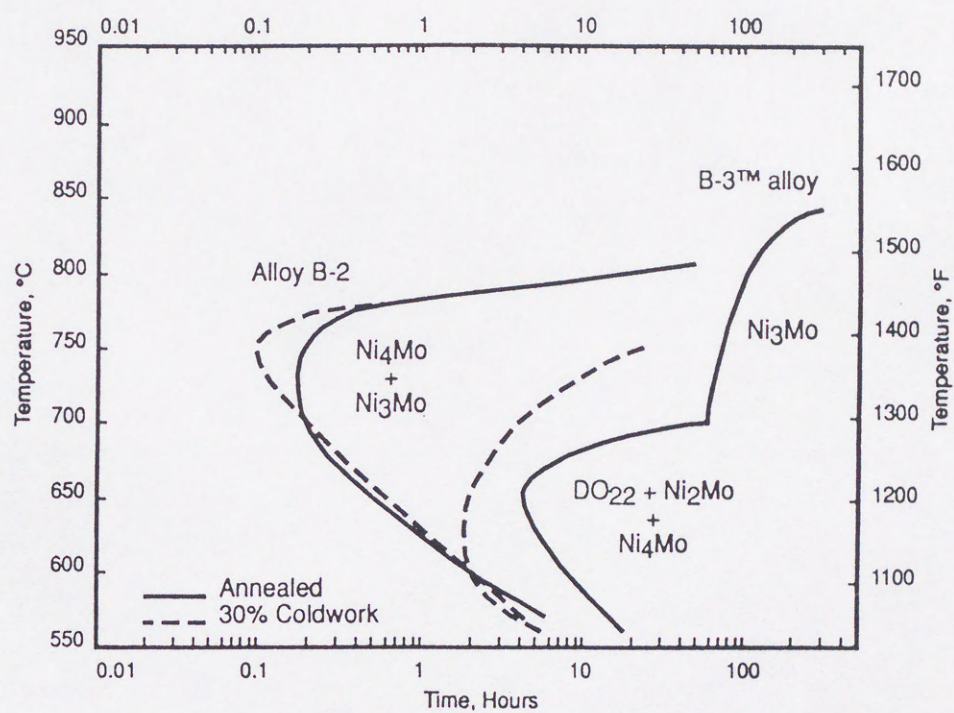


図4-2. B2合金とB3合金の恒温変態特性図 (T-T-T線図) (6)



が生じた。また、B2 合金では、環境条件により溶接熱影響部を主に粒界型応力腐食割れ (Intergranular stress corrosion cracking: IGSCC) の発生する事例<sup>(7)(8)(9)</sup>がいくつか報告された。これらの問題点を克服する目的で開発されたのが B3 合金<sup>(6)</sup>である。この合金は、B2 合金を基本組成として、Cr を添加することにより (表 4-2. 参照)、図 4-2. に示される様に熱履歴による  $\beta$  変態発生を抑制し、同時に IGSCC 感受性を抑制した、とされている。以上に示した各合金の開発年代とその特徴をまとめて、表 4-1. に示す。

しかし、現状で Ni-Mo 合金の IGSCC のその発生条件や発生機構について必ずしも明らかにはされておらず、また 3 種の Ni-Mo 合金の耐 SCC 性の比較も行われていない。このため、Ni-Mo 合金製機器を設計・製作する段階で、その発生を抑制するための検討内容や方法が明確でない。

本章では、ある反応器の材料選定の過程で、Ni-Mo 合金 3 種の SCC 発生条件や材料間の SCC 感受性について、低ひずみ速度試験 (Slow strain rate test: SSRT)、機械的試験、実機環境への長期浸漬試験等により検討したのでその結果を報告する<sup>(10)</sup>。

## 4-2. 実験条件

### 4-2-1. 試験材料及びその熱処理

表 4-2. に組成を示す B 合金 (UNS No. N10001)、B2 合金 (N10667) 及び B3 合金 (N10675) の市販の 3 種の Ni-Mo 合金を試験に用いた。これらは、溶体化処理状態 (Mill annealed: MA) で入手した (三菱マテリアル (株) より)。この材料を試験に用いるために、2 種類の条件の熱処理を施し、MA 状態と比較した。採用した熱処理条件は、クラッド構造の容器の受ける熱履歴を模擬して  $750^{\circ}\text{C} \times 30$  分 (多層盛溶接により熱影響を模擬) +  $570^{\circ}\text{C} \times 9$  時間 (炭素鋼母材の溶接後熱処理時間を模擬) の条件 (Sensitized and stress relief: SSR) と B2 合金で採用された  $\beta$  変態の条件<sup>(6)</sup>である  $700^{\circ}\text{C} \times 1$  時間の条件 (Sensitized: SE) の 2 種である。用いた材料の結晶粒度番号は、エッチング後の金属組織の観察より B 合金が 5 (粒径  $150 \mu\text{m}$  程度)、B2 合金が 8 ( $30 \mu\text{m}$  程度)、B3 合金が 6 ( $120 \mu\text{m}$  程度) であった。すなわち、B 合金と B3 合金の粒径がほぼ同じであり、B2 合金の粒径が相対的に細粒であった。



表 4-1 . Ni-Mo 合金 3 種の特徴

Alloy	Develop. (year)	Character. of composition	Advantage	Disadvantage
B	1950~	28%Mo	Corrosion resistance	Sensitization
B2	1970~	Lower C, Fe, Si	Restrain sensitization	$\beta$ -transformation, IGSCC
B3	1990~	Plus Cr	Thermal stability, Restrain IGSCC	( Comparison in alloy B and alloy B2 )



表 4-2. 材料の化学組成 (Wt. %) <sup>(A)</sup>

Alloy(UNS No.)	Mo	Fe	Cr	C	Si	Co	Mn	P	S	Ni
B(N10001)	26.7	5.0	0.8	0.01	0.1	0.1	0.6	0.01	<0.01	Bal.
B2(N10667)	26.6	1.4	0.3	<0.01	0.03	0.04	0.2	<0.01	<0.01	Bal.
B3(10675)	27.7	1.4	1.47	0.003	0.05	0.06	0.57	0.004	<0.02	Bal.

<sup>(A)</sup> As shown in manufacturers specifications.



#### 4-2-2. 基礎的特性試験

SCCの発生について検討する前提として、これらの合金の、3種の熱処理条件による金属組織、機械的特性及び耐腐食性の変化を把握するための実験を行った。金属組織観察は、室温のクロム酸-フッ酸水溶液でのエッチング後に観察した。機械的特性は、引張試験（95℃、ひずみ速度  $7 \times 10^{-4}/\text{sec}$ ）により検討した。試験片形状は、平板のダンベル型であり板厚 2 mm、幅 4 mm、標点間距離 20 mm である。硬度測定は、マイクロ・ビッカース硬度計により荷重 50 g、保持時間 10 秒の条件で測定を行った。耐食性試験は、Ni-Mo 合金の耐食性を評価する場合に用いられることのある 20% 塩酸、150℃、100 時間<sup>(7)</sup> 保持の条件で行った。

#### 4-2-3. 低ひずみ速度試験 (SSRT)

各条件の割れ感受性を実験室試験で評価するために、模擬環境条件下での SSRT を実施した。試験環境は、材料選定を行っている想定環境条件を模擬して、硫酸酸性の水溶液（室温で pH=3）、触媒、95℃、水素吹き込み（1 気圧）である。試験片形状は、上記の引張試験片と同一の形状である。ひずみ速度は、 $2 \times 10^{-6}/\text{sec}$  で SSRT を行った。模擬環境における Ni-Mo 合金の自然浸漬電位は、約 -0.4 V（Ag/AgCl 電極基準）であった。実機環境は水素ガスで加圧状態であり、模擬環境より Ni-Mo 合金の自然浸漬電位はより卑な電位となることが予想される。また、実機運転の過程で空気が漏れ込めば、溶存酸素の影響でより貴な電位になる可能性が考えられる。このため、-0.8 V、-0.5 V 及び -0.2 V の 3 つの異なる電位に、ポテンシオスタットで電位を制御しての SSRT を行った。

#### 4-2-4. 実機環境での浸漬試験

実際に上記の各試験結果により材料選定を行ったプロセスが稼働後、実機環境で、SSRT の結果の信頼性を確認する目的で 1 年間の浸漬試験を実施した。試験に供した材料は上記の 3 合金であり、溶接材したままの状態 (MA) とこれに SSR の熱処理を施した、2 種類の条件である。試験片は、260mm × 180mm 板厚 3.5mm の板の中央に、同じ板厚の 100mm × 100mm の板をあて板溶接した形状である（図 4-13. 参照）。



#### 4-3. 熱処理による各合金の基本的特性の変化

##### 4-3-1. 金属組織の変化

図4-3. に3種のNi-Mo合金の3種の熱処理を受けた材料の、エッチング後の金属組織写真を示す。金属組織観察の結果をまとめて、表4-3. に示す。上記のように、試験に用いた材料の結晶粒度の差以外に、表4-3. に示したように粒内の析出物にも3種の合金で大きな差がある。各合金とも、MA状態では段状組織を示すが、B合金及びB3合金は、MAより熱処理を受けると混合組織もしくは溝状組織へ変化する。これは、熱処理を受けることにより粒界に炭化物の析出をともなう鋭敏化が進行したために生じた変化と推定される。B合金は、鋭敏化感受性が最も高く、これに次いでB3合金であり、B2合金は最も鋭敏化感受性の小さいことも推測される。これらは、後述の塩酸浸漬試験の結果とほぼ整合性がある。

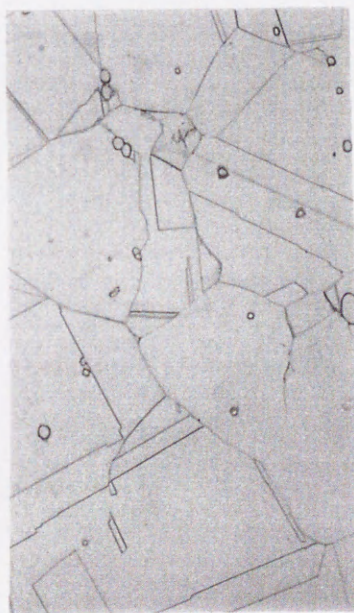
##### 4-3-2. 機械的特性の変化（引張試験結果）

引張試験における各条件の強度と破断ひずみの結果を図4-4. と図4-5. に示す。これより、強度はB2合金が最も高く、熱処理を受けると強度が上昇し、特にSE熱処理での強度上昇が最も顕著である。B合金もB3合金も熱処理を受けると強度上昇は生ずるが、その程度はB2合金に比較して小さい。また、破断ひずみは、B2合金がB合金やB3合金に比較して小さく、熱処理を受けることにより、低下する傾向が3種の合金ともに測定された。

B2合金の強度が高く破断ひずみの低い原因は、結晶粒径が他の2種の合金に比較して小さいことが原因していると考えられ、またSE熱処理で強度上昇の顕著である原因は $\beta$ 変態（図4-2. 参照）が生じているためと推測される。B合金及びB3合金の熱処理による強度や破断ひずみが増加した原因は、図4-3. から推測されるように、結晶粒界の析出物の影響と、図4-2. より推定されるように $\gamma$ 変態<sup>(5)</sup>が部分的に生じているためではないかと推定される。



50  $\mu$  m



(a) B合金、MA、

50  $\mu$  m

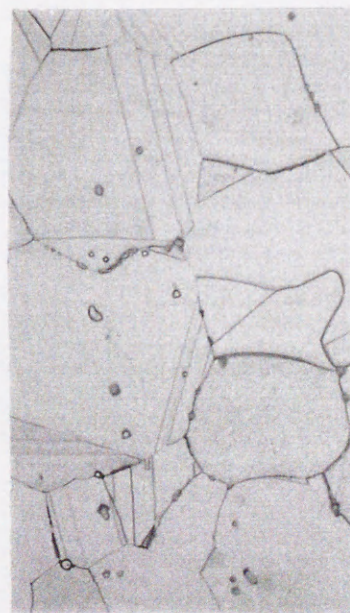


(d) B2合金、MA、

50  $\mu$  m



(g) B3合金、MA、



(b) B合金、SE、



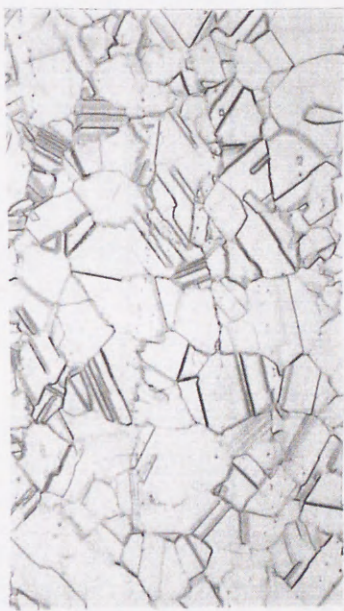
(e) B2合金、SE、



(h) B3合金、SE、



(c) B合金、SSR、



(f) B2合金、SSR、



(i) B3合金、SSR、

図4-3. 各条件のNi-Mo合金の金属組織  
(クロム酸フッ酸水溶液にてエッチング)



表 4 - 3 . 各条件における組織観察結果<sup>(A)</sup>

	Alloy B	Alloy B2	Alloy B3
Grain Size No.	5	8	6
Precipitates within grain	Large(10 $\mu$ m); Random Distrib.	Small(1 $\mu$ m); Layer Distrib.	Small(1 $\mu$ m); Network Distrib.
Mill Anneal <sup>(B)</sup>	Step	Step	Step
SE(700°C × 1Hr) <sup>(B)</sup>	Dual	Step	Dual
SSR(950°C × 0.5Hr+570°C × 9Hr) <sup>(B)</sup>	Ditch	Step	Dual

<sup>(A)</sup> As observed by optical microscopy and SEM.

<sup>(B)</sup> Observations made after etching in chromic and hydrofluoric acid solution at room temp.



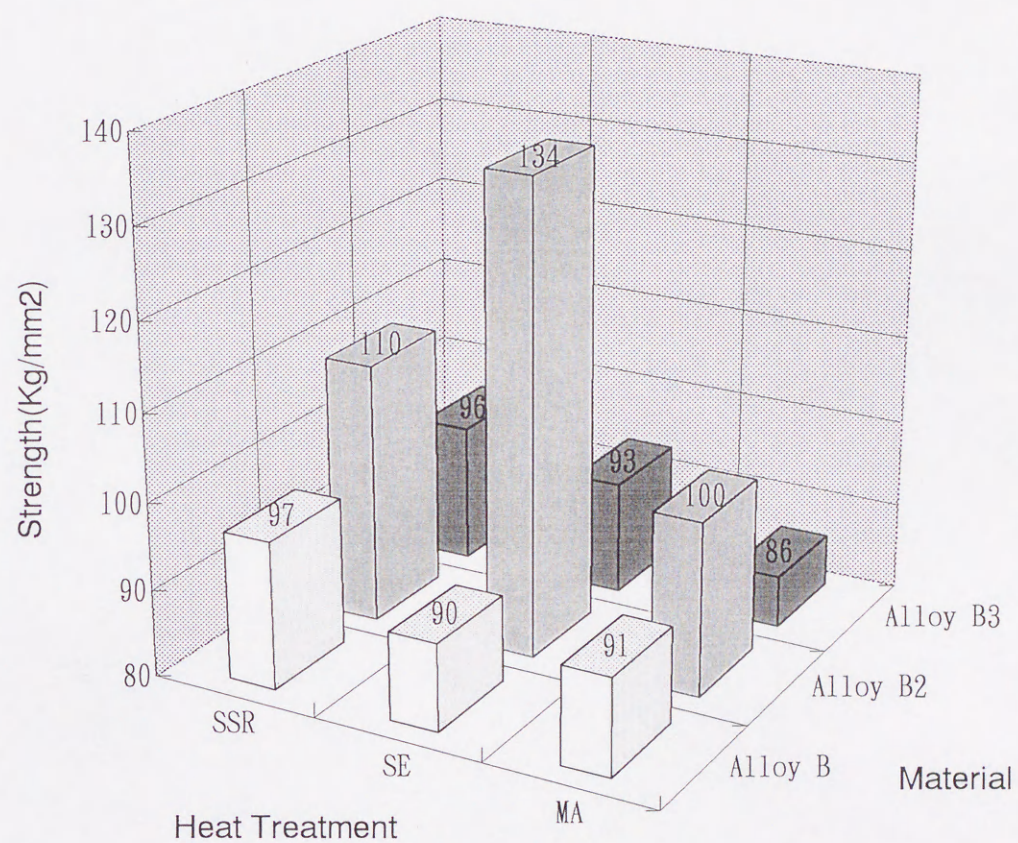


図4-4. 強度（引張試験）の材料の種類  
及び熱処理依存性



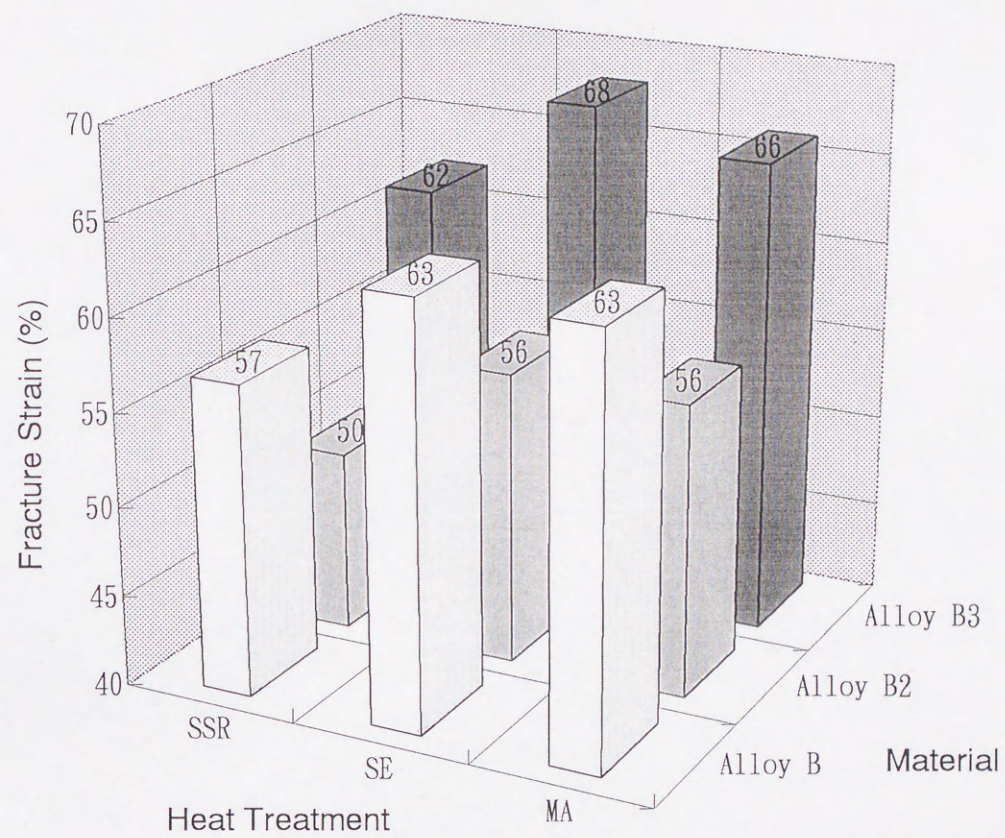


図4-5. 引張試験における破断ひずみの材料の種類及び熱処理依存性



#### 4-3-3. 硬度測定結果

マイクロ・ビッカース硬度測定結果を図4-6. に示す。これより、図4-4. に示した引張強度の結果とは異なり、SSRの熱処理を受けたことによりB合金やB3合金の硬度上昇が、B2合金に比較して顕著である。

この結果は、硬度には変態より粒界析出物が大きく影響するためではないかと考えられる。

#### 4-3-4. 塩酸浸漬試験結果

試験後MA条件を含め、すべての試験片に程度の差はあるが、粒界腐食の発生していることが表面及び断面の観察より確認された。このため試験前後の重量変化からの腐食速度を算出し、各条件の耐食性の比較を行う。図4-7. に各条件の合金の腐食速度を示す。これより、MA状態では、各合金の耐食性に差はほとんどないが、熱処理を受けるとB合金のみ耐食性が著しく低下することが明らかである。SSR条件でB2合金は、1.5mm/yから1.6mm/yへ腐食速度が7%増加したが、これに比較してB3合金の腐食速度は、1mm/yから2.4mm/yへ2.4倍増加した。しかし、その程度はB合金の1.8mm/yから9.3mm/yの5.1倍増加に比較して軽度である。

これらの結果は、表4-1. に示した各合金の特徴に一致している。すなわち、B合金は、Fe、Si、C濃度が高いため、熱処理を受けることにより粒界に炭化物が析出し鋭敏化が生じ、粒界の耐食性が低下した。これに対し、B2合金やB3合金は、C、Fe等の不純物元素を低減したことにより、熱処理を受けても粒界析出物の生成及び鋭敏化が発生しにくく、腐食速度の増加が生じなかった。図4-3. の組織観察結果と図4-7. の結果より、B3合金は、Crを添加したことによりB2合金に比較して若干粒界に析出物の生成が容易に成ったが、SSR程度の熱履歴で鋭敏化は、極軽度にしかなじていないことが明らかにされた。



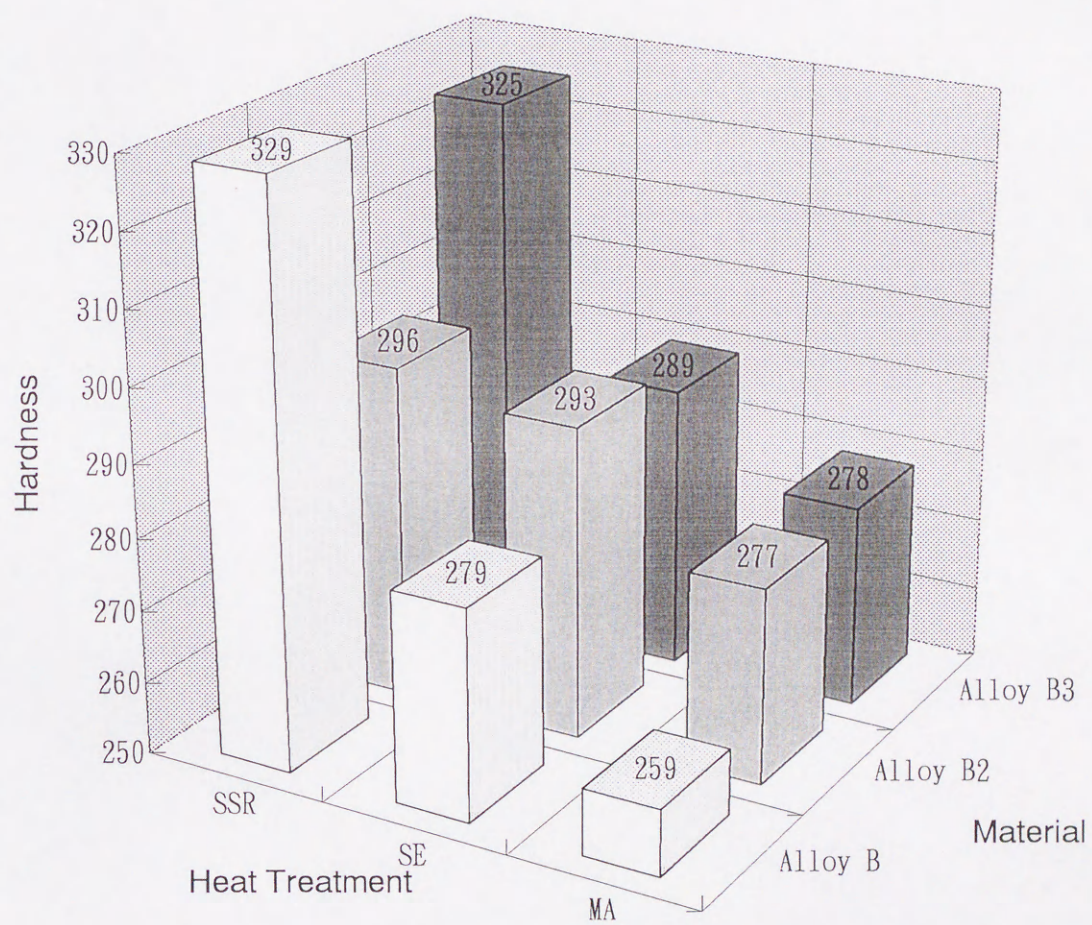


図4-6. ヴィカース硬度の材料の種類及び熱処理依存性



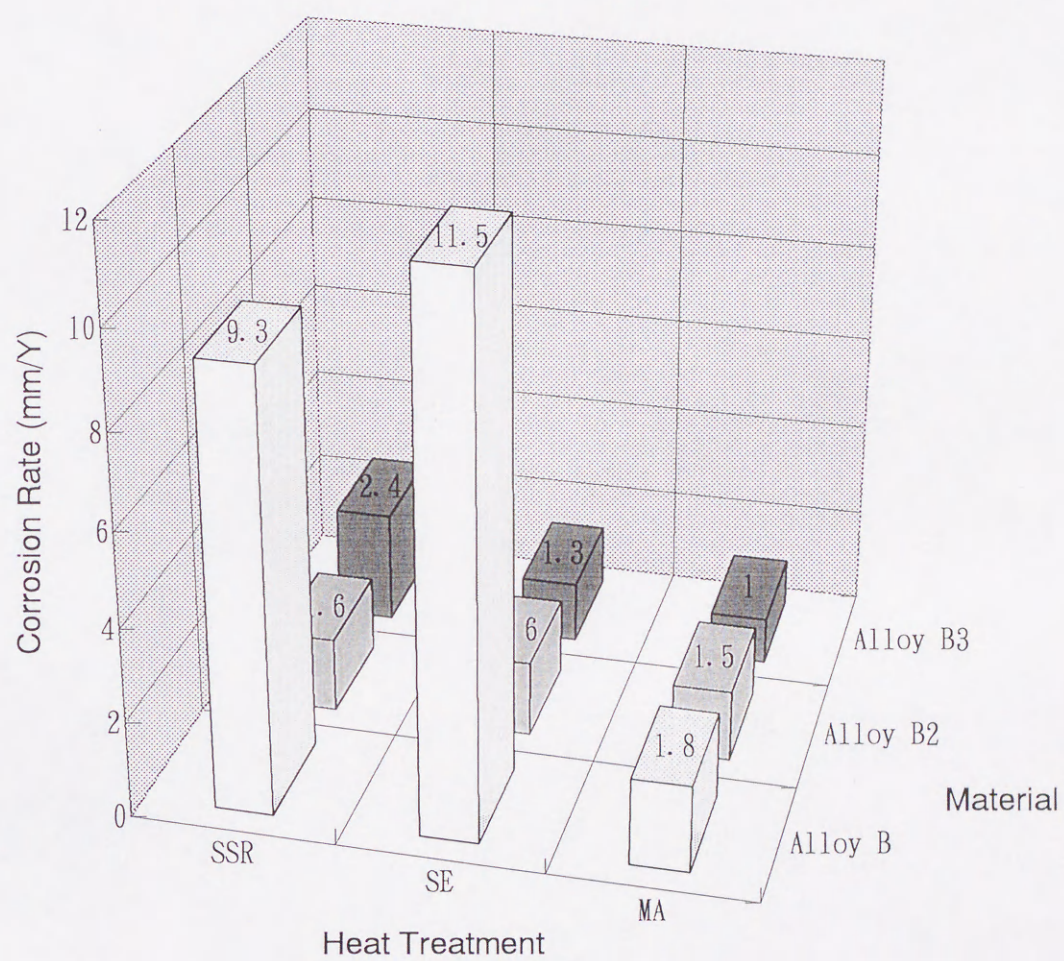


図4-7. 熱履歴による耐食性の変化  
(20%塩酸浸漬試験結果、mm/Y)



#### 4-4. 応力腐食割れ (SCC) 試験結果

##### 4-4-1. 低ひずみ速度試験 (SSRT) 結果

材料と熱処理条件及び設定電位での SSRT における破断形態をまとめて、表 4-4. に示す。図 4-8. に典型的な粒内型 SCC (Transgranular SCC: TGSCC) の破面の電子顕微鏡写真と断面金属顕微鏡写真を示し、図 4-9. に典型的な粒界型 SCC (IGSCC) の同様の写真を示す。これらより、自然浸漬電位 (-0.4V) に対してアノード側の電位である -0.2V ではいずれの材料でも熱処理条件に関わらず TGSCC が発生し、カソード側の電位 (-0.5V 及び -0.8V) では、IGSCC が熱処理を行った条件でのみ発生し、MA では発生しないことが明らかに成った。

Ni-Mo 合金は、熱処理を受けることにより図 4-5. に示したように破断ひずみが増加するため、SCC 感受性を SSRT における破断ひずみで、直接比較することは不可能である。このため、次式にて定義する「割れ感受性指数」により、各条件の割れ感受性を評価する。

$$\text{割れ感受性指数} = \{ (\epsilon_o - \epsilon_s) / \epsilon_o \} \times 100 (\%) \quad (1)$$

ここで  $\epsilon_o$  及び  $\epsilon_s$  は、それぞれ機械的引張試験及び SSRT における破断ひずみである。

図 4-10. は、(1) 式を用いて -0.2V における、TGSCC 感受性を、B 合金と B2 合金について比較した図である。なお、-0.2V では B3 合金の試験は行っていない。これより、両材料とも熱履歴を受けることにより割れ感受性は低下すること、及びその低下程度は B 合金の方が B2 合金に比較して顕著であることが明らかである。この原因は、熱処理を受けることにより、析出物が生じ TGSCC の進展に対する抵抗として働くのではないかと推測される。MA 条件で B 合金の割れ感受性が B2 合金に比較して大きい原因は、B 合金の結晶粒径が B2 合金に比較して大きいことが関与しているものと推定される。

図 4-11. に -0.2V の結果 (TGSCC) を含め、SSR 熱処理を受けた各材料の割れ感受性の電位依存性 (-0.5V 及び -0.8V では IGSCC) を示す。これより、電位が低いほど割れ感受性の高くなる傾向のあること、同一の電位で比較すると B 合金の割れ感受性が B2 合金や B3 合金に比較して小さいこと、等が明らかである。

図 4-12. に、自然浸漬電位より卑な電位である -0.5V における各材料の IGSCC 感受性の熱処理依存性を示す。これより、いずれの合金でも SSR 熱処理の割れ感受性が最も高



表 4-4. SSRT における各条件の破面形態

Material	Heat Treat.	Applied potential (V vs. AgCl) <sup>(B)</sup>		
		-0.2V Anodic	-0.5V Cathodic	-0.8V Cathodic
Alloy B	MA	TG	DF	—
	SE	—	IG	—
	SSR	TG	IG	IG
Alloy B2	MA	TG	DF	—
	SE	—	IG	—
	SSR	TG	IG	IG
Alloy B3	MA	—	DF	—
	SE	—	IG	—
	SSR	—	IG	IG

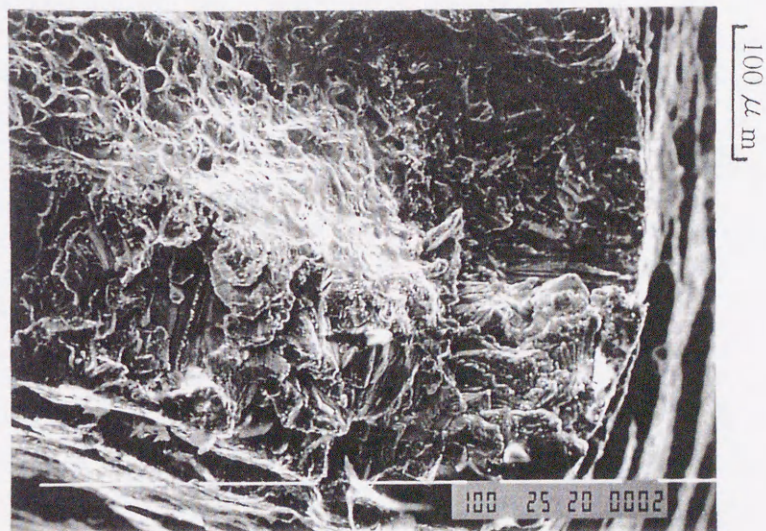
<sup>(A)</sup>DF, Ductile Fracture; TG, TGSCC; IG, IGSCC.

<sup>(B)</sup> Natural Corrosion Potential;  $-0.4\text{V}$  vs. Ag/AgCl.





(a)



(b)

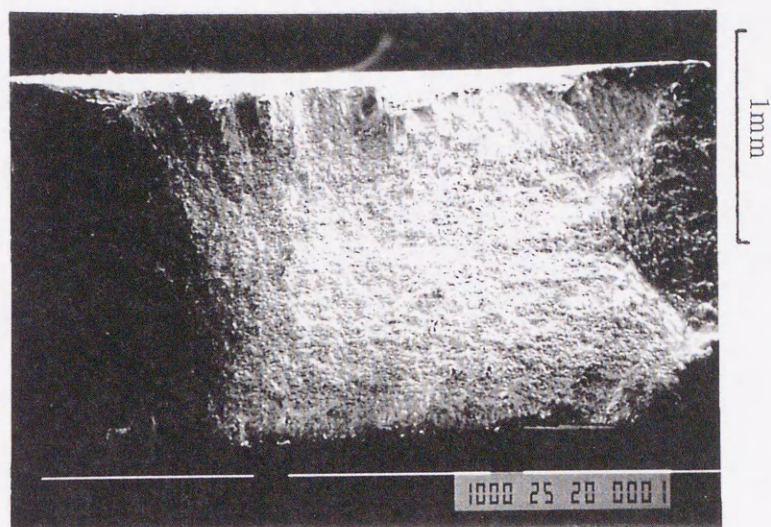


(c)

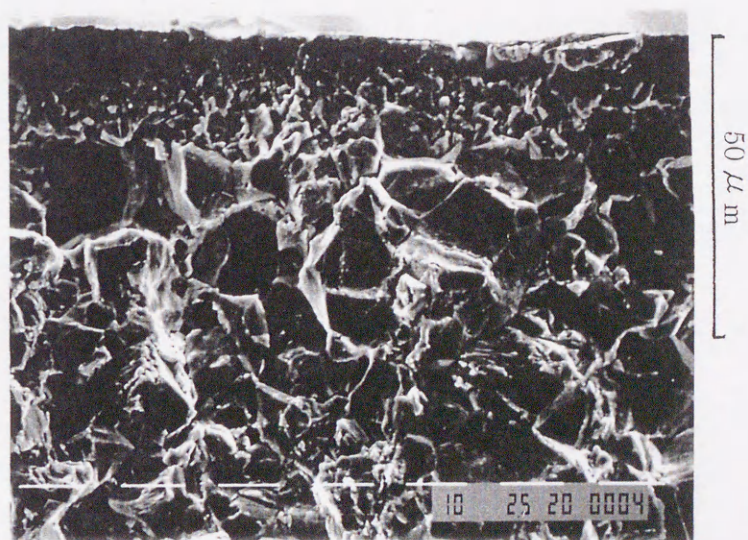
図4-8. SSRT 後の粒内型応力腐食割れの発生した試験片の破面の電子顕微鏡写真及び断面の金属顕微鏡写真 (B合金、MA、-0.2V 設定)

(a) 破面の電子顕微鏡写真 (b) 破面の端部拡大 (c) 断面金属顕微鏡写真





(a)



(b)



(c)

図4-9. SSRT 後の粒界型応力腐食割れの発生した試験片の破面の電子顕微鏡写真及び断面の金属顕微鏡写真 (B 2 合金、SSR、-0.5V 設定)

(a) 破面の電子顕微鏡写真 (b) 破面の一部拡大 (c) 断面金属顕微鏡写真



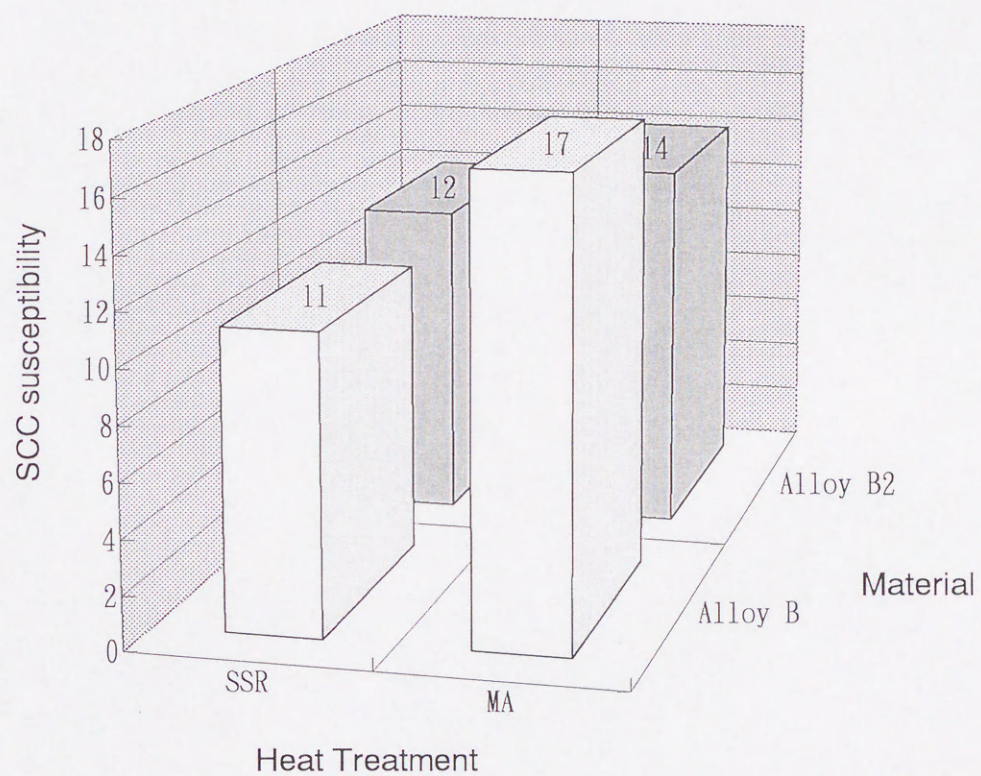


図 4 - 1 0 . 応力腐食割れ感受性の材料及び熱処理依存性(-0.2V vs. Ag/AgCl)



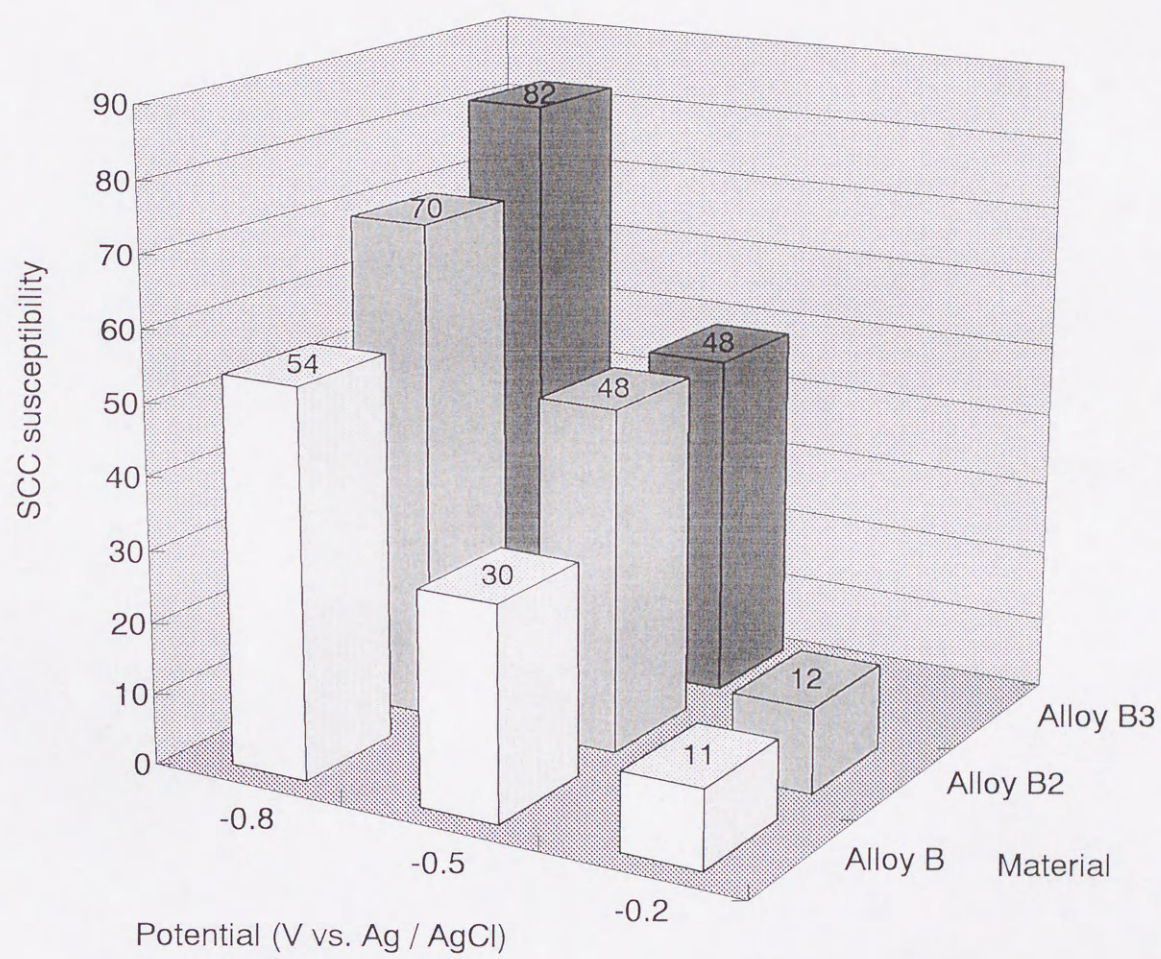


図4-11. 応力腐食割れ感受性の電位依存性  
(SSR熱処理)



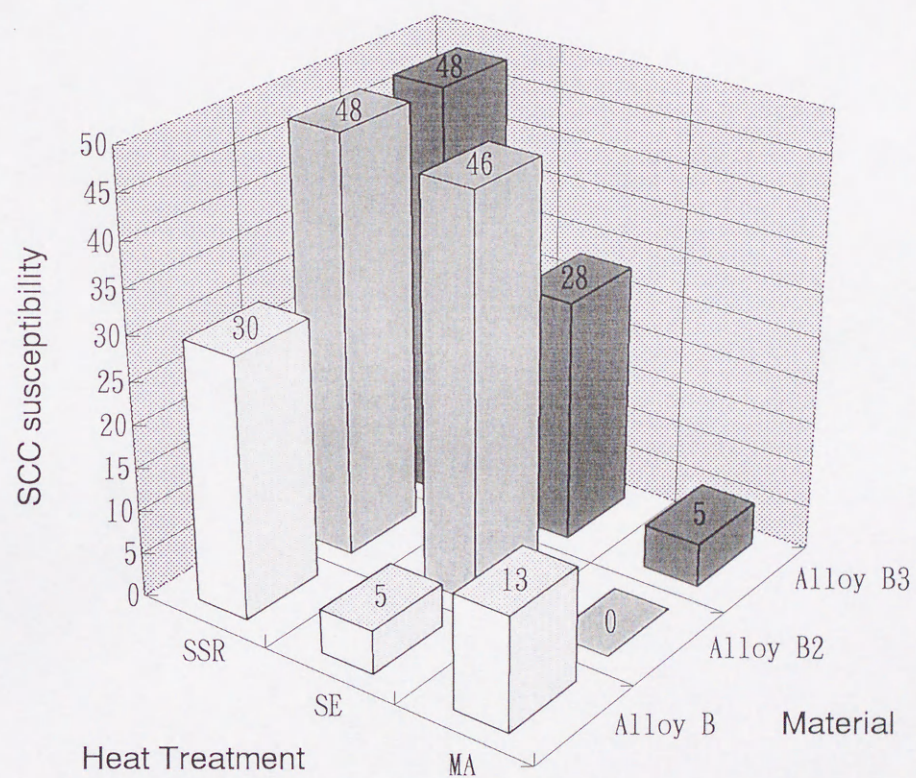


図 4 - 1 2. 応力腐食割れ感受性の材料及び熱処理依存性 ( $-0.5V$  vs  $AgCl$ )



いこと、SE 条件での割れ感受性は、B2 合金のみが SSR 条件とほぼ同程度に高いが、B 合金と B3 合金の割れ感受性は SSR 条件より低いことが明らかとなった。

#### 4-4-2. 実機環境での浸漬試験結果

実機環境における浸漬試験の結果をまとめて、表 4-5. に示す。また、割れ発生の確認された SSR 熱処理試験片の浸透探傷試験後の外観を図 4-13. に示す。MA 条件では、いずれの材料の試験片にも、浸透探傷の結果、割れの発生は認められなかった。SSR 条件では、B2 合金に顕著な割れ発生が確認され、その割れ形態は、図 4-14. に断面金属顕微鏡写真を示すように、IGSCC であった。SSR 条件で B 合金及び B3 合金には、ドリル穴近傍に微細な IGSCC の発生が確認されたが、溶接熱影響部を含め、それ以外に割れの発生は認められなかった。

#### 4-5. SCC 発生機構

-0.2V の SSRT で発生した TGSCC は、この電位域が Ni-Mo 合金の過不働態域<sup>(11)</sup>で不働態の不安定な電位域に対応していること、及びその割れ形態より、活性経路腐食 (Active path corrosion) により発生したことが推定される。

IGSCC は、設定電位が卑なほど割れ感受性が高くなること、-0.8V は Ni-Mo 合金の主要成分である Ni、Mo、Fe 等の不活性 (Immunity) の電位域<sup>(12)</sup>に対応し腐食溶解は生じないこと、環境が還元性であり水素活性の高い状態であること等より、水素ぜい化の関与した SCC ではないかと考えられる。

IGSCC 感受性を高める材料側の要因としては、B2 合金においては  $\beta$  変態が挙げられる。Klarstrom<sup>(6)</sup> は、図 4-2. に示すように、SE 条件で B2 合金に  $\beta$  変態の生ずることを示している。また  $\beta$  変態が生ずると、電気伝導度の上昇すること<sup>(5)</sup>が知られている。このため、図 4-15. に  $700^{\circ}\text{C} \times 3$  時間の熱処理を含め、各条件の電気伝導度 (銅の電気伝導度を 100% とする IACS 単位で示す) の測定結果を示す。これより、B2 合金では MA に比較して  $700^{\circ}\text{C} \cdot 3$  時間の熱処理で、明らかに電気伝導度が上昇しており、 $\beta$  変態の生じていることが確認される。これ以外に SE 条件でも、B 合金や B3 合金では電気伝導度が低下し



表 4 - 5 . 溶接試験片の実機環境浸漬試験結果

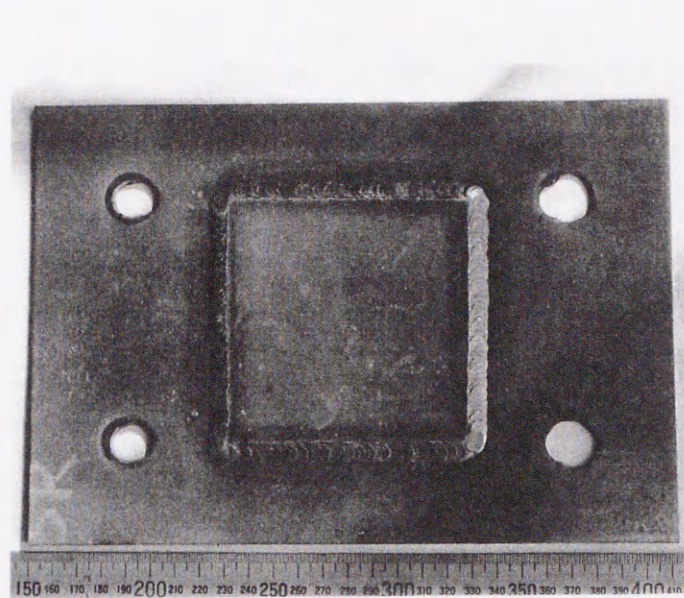
	Alloy B	Alloy B2	Alloy B3
MA	No Cracking	No Cracking	No Cracking
SSR	Slight IGSCC <sup>(B)</sup>	Sever IGSCC <sup>(C)</sup>	Slight IGSCC <sup>(B)</sup>

(A) Based on the penetration test and microscopic observation of test pieces after 1 y of plant immersion.

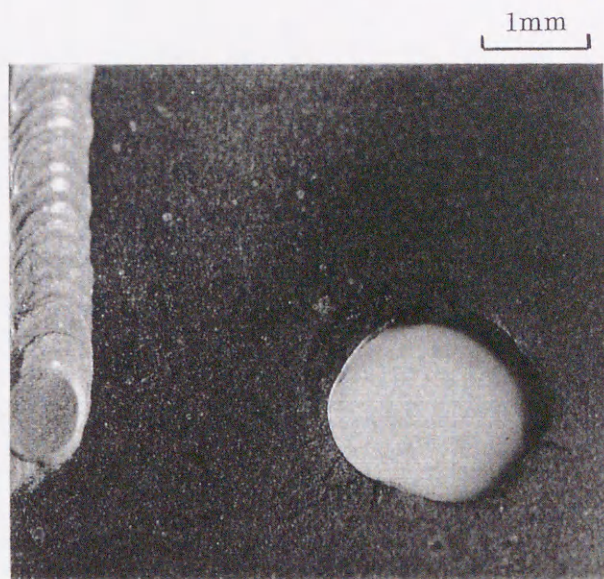
(B) Small cracks (maximum length, 3mm) at drilled holes.

(C) Long cracks (50mm or more)

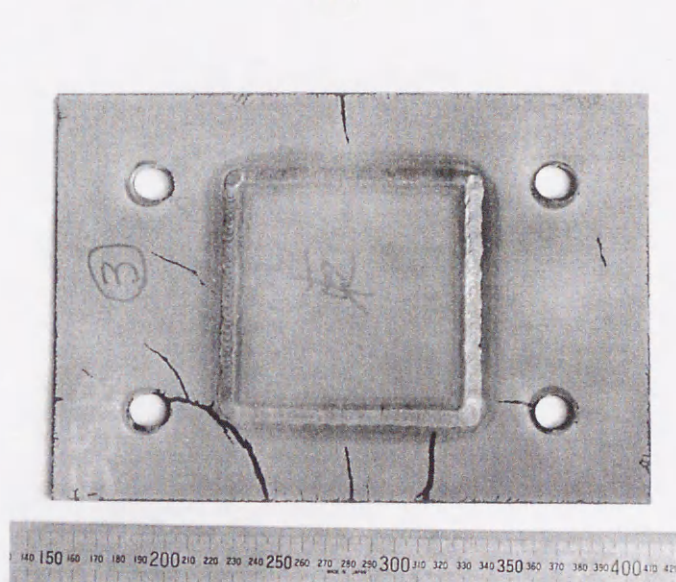




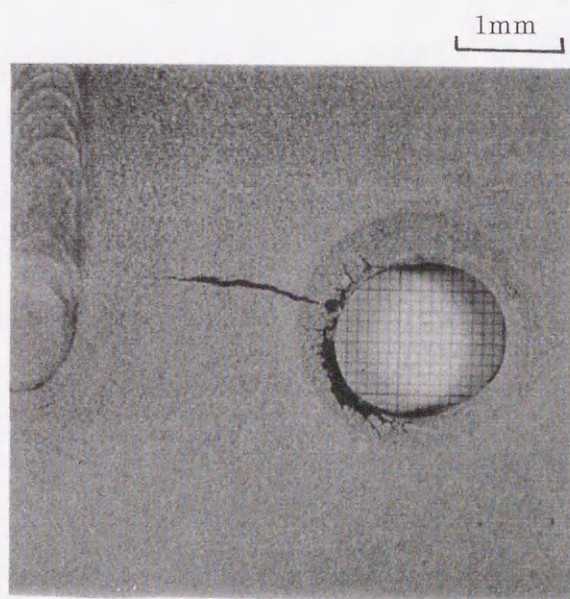
(a)



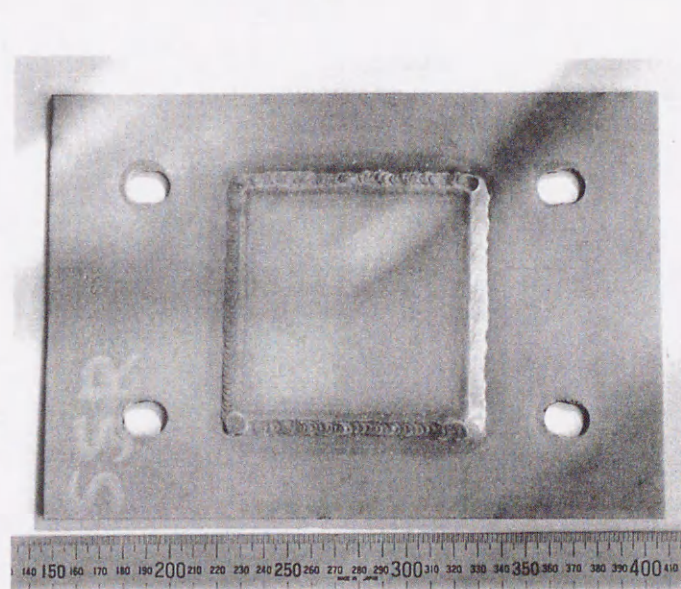
(b)



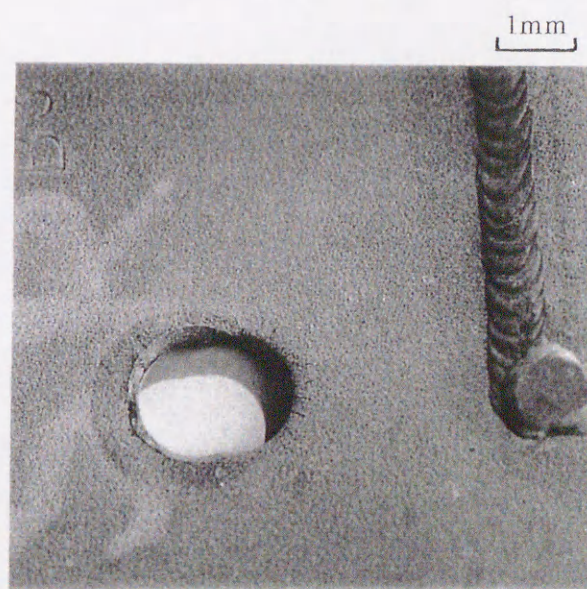
(c)



(d)



(e)



(f)

図4-13. 実機浸漬試験後の試験片の外観

(浸透探傷後、SSR熱処理、実機中に一年間浸漬)

- (a) B合金外観、 (b) B合金、ドリル加工部、 (c) B2合金外観、  
 (d) B2合金、ドリル加工部、 (e) B3合金外観、 (f) B3合金、ドリル加工部



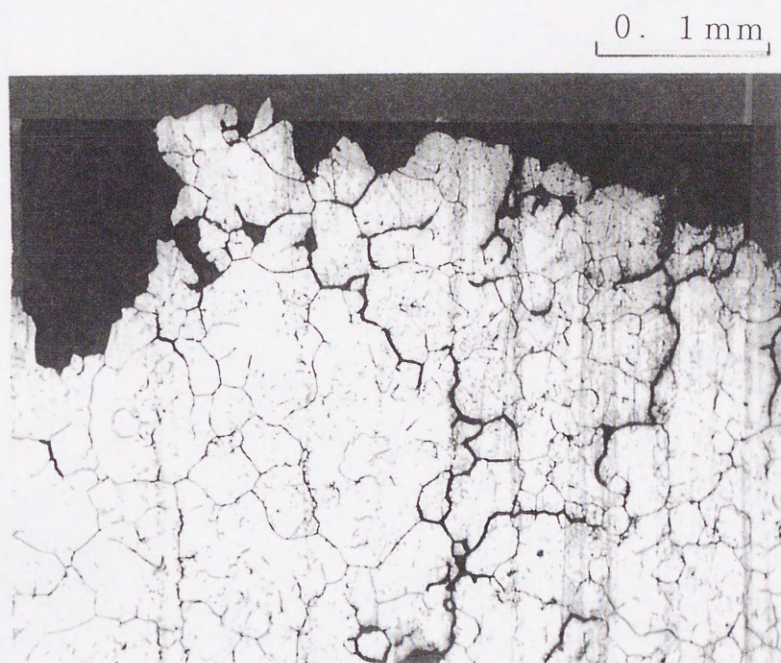


図 4 - 1 4 . 実機浸漬試験片の断面金属顕微鏡写真  
(B2 合金、SSR 熱処理、一年間実機浸漬後)



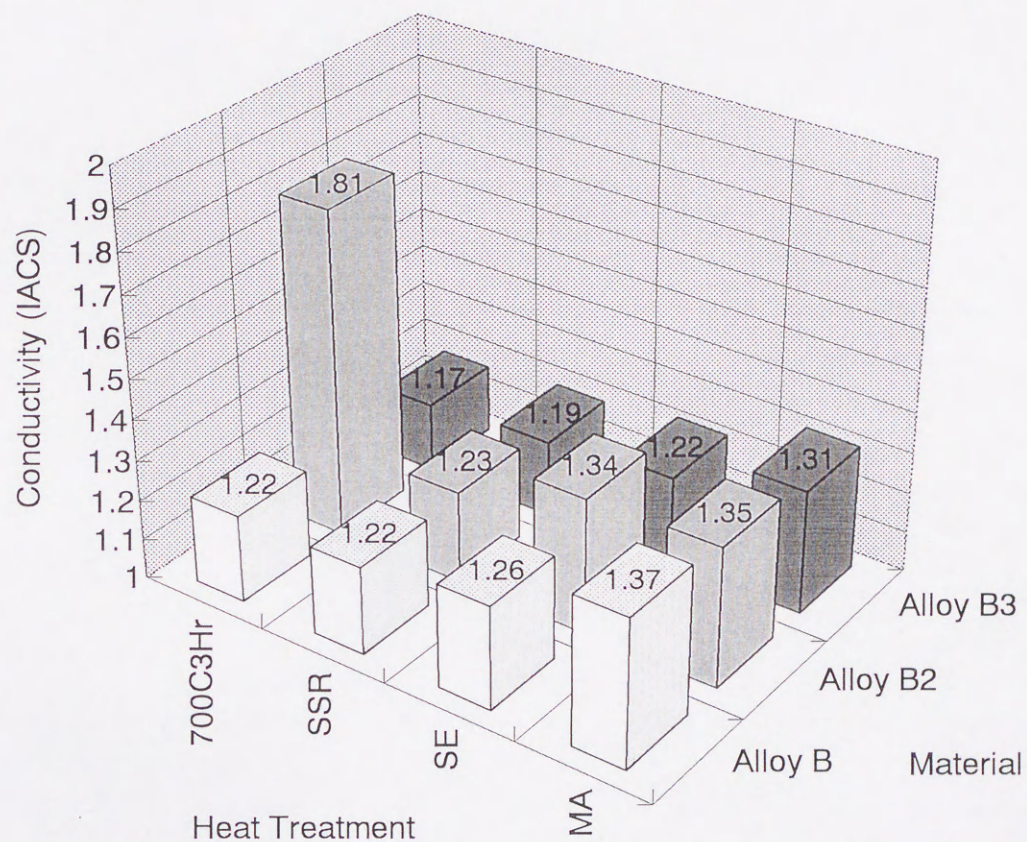


図 4 - 1 5 . 電気伝導度の材料の種類及び熱処理依存性



ているが、B2 合金では電気伝導度が MA とほぼ同じであり、 $\beta$  変態が部分的に生じていることが推定される。

MA の不規則状態から  $\beta$  変態による広範囲の規則化が生ずることにより、らせん転位より刃状転位が生じ易くなる<sup>(13)</sup>とされている。このため、材料が塑性変形を受けるとひずみが結晶粒界に集中し易く成り、このひずみ場に対応して水素も集中し、割れ発生を加速することが予測される。

B3 合金は図 4-2.<sup>(6)</sup>より SE や SSR の熱処理により  $\beta$  変態は生じないことが予想される。また、B3 合金は同図より、SSR の熱処理により  $\gamma$  変態は生ずることが推定される。 $\gamma$  変態は  $\beta$  変態より構造が複雑であり、かつその変態の生ずる速度が遅いとされている<sup>(6)</sup>。しかし、 $\gamma$  変態は溶体化状態に比較して、部分的に規則化が生ずることにより IGSCC 感受性を高める可能性はあるものと考えられる。B 合金も組成と図 4-1. より、B3 合金同様 SSR 熱処理より  $\beta$  変態は生じにくい、 $\gamma$  変態の生ずることが推定される。このため B 合金も MA 状態より  $\gamma$  変態したことにより部分的な規則化が進行し、IGSCC 感受性が高くなったものと予想される。

変態以外に、Ni 基合金は熱処理を受けることにより、結晶粒界の状態が変化し割れ感受性を示すとする研究がいくつか成されている。米沢ら<sup>(14)</sup>は、X750 (UNS No. N07750) の高温水中での SCC に関して、マトリックスと粒界析出物の整合、非整合により割れ感受性が変化すると報告している。Ltanison ら<sup>(15)</sup>は、Ni の水素環境中での粒界ぜい化に関連して、Sb や Sn 等の粒界偏析物が水素の再結合触媒となりぜい化を加速するとしている。また、阿部ら<sup>(16)</sup>は、600 合金 (UNS No. N06600) の高温水中での IGSCC に関連して、粒界のリンの存在部位でボイドが生成し粒界ぜい化に至るとしている。このような、粒界性状の熱処理による変化が、Ni-Mo 合金の IGSCC 感受性にも影響している可能性はあるものと考えられ、今後の検討課題である。

#### 4-6. IGSCC 防止方法

Ni-Mo 合金を化学装置材料として用いる場合に、以下の各項に関する検討を装置の設計及び製作段階で行う必要がある。



- 環境評価：環境条件として、非酸化性酸環境、還元性環境、水素加圧環境等で、Ni-Mo 合金に水素の吸収される可能性があるか検討する（Ni-Mo 合金は、酸化性環境では耐食性を示さないため、ほとんどの環境条件では、水素吸収の生ずる可能性があるものと考えられる）。
- 製作条件：Ni-Mo 合金は、製作に際しどのような熱履歴を受けるか確認する。すなわち、溶接を含め 600℃から 800℃の高温熱履歴を受ける場合には、IGSCC 感受性を高める危険性がある（可能な範囲で、MA 状態に近い条件で機器を製作することが望ましい）。
- 評価方法：材料に水素吸収の生ずる可能性のある環境であれば、製作時に受ける熱履歴を考慮した IGSCC 発生可能性の評価試験を行う。試験方法としては、SSRT が最適である。
- 材料間の IGSCC 感受性：Ni-Mo 合金の中で、B2 合金の IGSCC 感受性が最も高い。B 合金や B3 合金の IGSCC 感受性は相対的に小さい。環境の腐食性が過酷であり、鋭敏化による粒界腐食発生の可能性のある場合は、B3 合金を選択するか、施工条件（溶接や熱処理）の改善を計り B 合金を用いる。
- 製作された機器の IGSCC 感受性評価：B 合金や B3 合金製機器の製作後の IGSCC 感受性の評価は、図 4-3 に示したように、エッチング後の金属組織を観察することにより可能である。すなわち、MA 状態では段状組織であるが、600℃以上の熱処理を受けると、混合組織や溝状組織となり、IGSCC 感受性の増加していることが推定される。B2 合金においては、非破壊的に評価できる電気伝導度により  $\beta$  変態を評価し、IGSCC 感受性を推定できる可能性がある。

#### 4-7. まとめ

材料損傷形態の中で、き裂型劣化に分類される SCC に対して、化学装置の寿命を健全に維持するためには、その発生機構、発生条件及びその評価方法を明確化しておく必要がある。そして、これらに基づいて、装置の設計・製作段階で SCC の発生自体を抑制する対応が必要となる。

ステンレス鋼の塩化物環境での TGSCC のように、多くの種類の SCC 現象に関して、SCC



の発生機構やその条件が明らかにされており、装置の設計・製作段階で使用環境における SCC 発生を防止する対応が可能となっている。しかし、Ni-Mo 合金の IGSCC については、その発生機構や発生条件及びその発生可能性の評価方法の明確にされていない。このため、Ni-Mo 合金が使用環境において SCC が発生するか否かを予測することや、このため SCC の発生を防止することが困難であるのが現状であった。

本章では、水素加圧の還元性水溶液環境における Ni-Mo 合金の IGSCC について、SSRT や実機環境での長期浸漬試験を行い、Ni-Mo 合金 3 種の IGSCC 発生機構や発生条件及びその防止方法に関して研究を行った。その結果、以下の各項が明らかになった。

1. 模擬環境（硫酸酸性水溶液、水素吹き込み、還元触媒共存）における電位制御下での SSRT より、自然浸漬電位（ $-0.4\text{V}$  vs. Ag/AgCl）より貴側（ $-0.2\text{V}$ ）で熱履歴によらず TGSCC が、また卑側（ $-0.5\text{V}$ 、 $-0.8\text{V}$ ）で高温の熱履歴を受けると IGSCC の発生することが明らかとなった。
2. TGSCC の発生機構は、その形態及び発生電位域より、活性経路腐食（Active path corrosion）と推定される。
3. 卑な電位ほど IGSCC 感受性の上昇すること、Ni-Mo 合金で溶解の生じない  $-0.8\text{V}$  において IGSCC が発生すること等より、IGSCC の発生機構は水素ぜい化と推定される。
4. SSRT 及び実機浸漬試験より、IGSCC は Ni-Mo 合金の 3 種の合金とも溶体化処理状態（MA）では発生せず、 $600^{\circ}\text{C}$  程度以上の高温熱履歴により割れ感受性を示すようになる。また、高温熱履歴を受けた場合 B2 合金の割れ感受性が B 合金や B3 合金に比較して大きい傾向がある。
5. IGSCC 感受性を示す原因として、B2 合金においては  $\beta$  変態の関与していると考えられる。B 合金や B3 合金においては、 $\gamma$  変態や結晶粒界の状態変化が割れ感受性に影響している可能性が推測される。
6. 以上の結果を受け、Ni-Mo 合金の IGSCC を防止するためには、環境の評価（Ni-Mo 合金に水素吸収の生ずる可能性があるか）、製作時の熱履歴（高温熱処理の有無等）、SSRT による IGSCC 発生可能性の評価試験、製作された機器の割れ感受性評価（組織観察等）を行うことが必要と考えられる。



参考文献

- (1) 吉田武司、滝沢与司夫、関根一郎、最近のハステロイ合金の特性と用途、防食技術、31 (1982) p.81
- (2) G. N. Flint, The Corrosion-Resistance of Welded Nickel-Molybdenum Alloys, J. of the Institute of Metals, 87(1958) p.303
- (3) H. Grafen, A Laboratory Test for Determining Susceptibility of Nickel-Molybdenum and Nickel-Molybdenum-Chromium Alloys to Intercrystalline Corrosion and Its Use in Development of Resistant Alloys, Second International Congress on Metallic Corrosion (New York) (1963) p.485
- (4) G. M. Ecer, Intergranular Corrosion of Ni-Mo Alloys, MP, 15, 12(1976) p.19
- (5) C. R. Brooks, J. E. Spruiell, E. E. Stansbury, Inter. Metal Reviews, 29( 1984): p.210
- (6) D. L. Klarstrom, A New Ni-Mo Alloy with Improved Thermal Stability, 12th International Corrosion Congress, Paper No.89( Houston, TX: NACE, 1993)
- (7) Y. Takizawa, I. Sekine, Stress Corrosion Cracking Phenomena on Ni-Mo Alloys in High Temperature Nonaqueous Solutions, Corrosion '85, Paper No.355 (Houston, TX: NACE, 1985)
- (8) 中原正大、水素加圧の水溶液環境における Ni-Mo 合金の応力腐食割れ事例の研究、腐食防食 92、(1992) p.
- (9) W. T. Lee, Stress Corrosion Cracking of a Ni-Mo alloy (Hastelloy B2) in a Fluoride Salt, Corrosion '89, Paper No.96 (Houston, TX: NACE, 1989)
- (10) M. Nakahara, T. Shoji, Study on Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Ni-Mo alloy by Slow Strain Rate Test and Immersion Test, Corrosion, in press
- (11) K. Sugimoto, Y. Sawada, Corrosion. Sci., 11( 1977): p.17
- (12) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria" ( Pergamon Press, 1966)
- (13) H. M. Twancy, A. I. Asphahani: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 39( Material Research Society, 1985): p.485
- (14) T. Yonezawa, et al., J. Japan Inst. Metals, 48 ( 1984): p.238
- (15) R. M. Latanison, H. Oppenhauser, Jr., Metallurgical Transactions, 5, Feb. (1974):



p.483

(16) S. Abe, M. Kaneko, Proceedings of International Symposium on Plant Aging and Life Prediction of Corrodible Structures, Paper No.BV02 ( Tokyo, JAPAN: JSCE,1995)



## 第5章 タンタル製部材の水素ぜい化に関する寿命予測の研究

### 5-1. はじめに

タンタル (Ta) は、非酸化性から酸化性までの広範囲の酸環境に対してすぐれた耐食性を示す。このため、化学工場では腐食性の著しく過酷な環境における装置の材料として用いられている。しかし、Ta は、水素を吸収しぜい化することも知られており<sup>(1) (2) (3)</sup>、これに関連した材料損傷事例が、いくつかの環境において報告<sup>(3)</sup>されている。

Ta の水素吸収によるぜい化、及びこれに起因する破壊を回避するために、適切な寿命予測及び管理が必要である。このためには、設計段階で、使用の予定される環境条件にて Ta に水素吸収ぜい化が生じないかを評価するため、水素吸収が生ずる可能性のある環境条件を把握し、またその発生可能性を評価するための適切な試験を実施する必要がある。

Ta を用いた装置の運転開始後は、水素吸収量の非破壊的評価方法を明らかにし、また水素吸収量と機械的特性の劣化程度との関係を把握しておく必要がある。これらの測定及びデータを基に、Ta 製装置の寿命推定を行う。

また、Ta 製部材の寿命を延長するために Ta 中に吸収された水素を脱離する方法、及びそれによる Ta の機械的強度回復の可能性についても定量化することは、装置の信頼性を経済的に維持するために有用と考えられる。

しかし、現状で以上の各項についての情報、特に実機部材の水素量を非破壊的に評価する方法や、脱水素処理の可能性について明確化されていない。このため、Ta 製部材の水素ぜい化について信頼性の高い寿命管理の行えない問題がある。

本章では、化学工場における硫酸酸性の環境で用いられていた Ta 製の温度計保護管の損傷事例の解析過程において、以上の各項について実験的検討を行い、それらを総合して Ta 製部材の水素ぜい化に対する寿命管理方法を検討したので、それらの結果について報告する。

### 5-2. 使用条件及び実験方法



#### 5-2-1. Ta 温度計保護管の使用条件

損傷の発生した Ta 製温度計の保護管は、373 K (100℃) から 393 K (120℃) の高温の硫酸酸性の反応環境で約 6 年と 10 年使用されたものである。環境の主な組成は、硫酸 5% (重量%、以下同様) から 14%、重硫酸 50% から 70%、水 10% から 30%、他は有機物である。気相雰囲気は、脱気状態であり、水素分圧は存在しない。容器自体は、ガラスライニング製であり、本論で対象とする Ta 温度計保護管は、環境中で他の金属材料と接触しない状態で用いられていた。

#### 5-2-2. Ta 温度計保護管の形状と材料

割れ状の損傷の発見された温度計の保護管は、図 5-1. に外観の例を示すが、全長 180 mm、鞘部の外径 14 mm、この部分の肉厚 2 mm、フランジ部の板厚 4 mm である。材料は、工業用純タンタル (JIS H 4701) である。

#### 5-2-3. Ta の水素吸収測定方法 (破壊検査として)

Ta の水素吸収量の測定は、サンプルの一部を切り出し、不活性ガス—インパルス加熱融解—熱伝導度法 (JIS Z 2614) により行った。

#### 5-2-4. 機械的強度の測定

引張試験と衝撃試験を実施した。引張試験は、サンプルの鞘部より肉厚 2 mm、平行部幅 4 mm、標点間距離 20 mm の試験片を切り出し実施した。これ以外に板厚 1.5 mm の平板より、平行部幅及び標点間距離が同じ試験片を加工し、室温で引張試験を行った。引張速度は、5 mm/min であった。平板試験片は、水素加圧のオートクレーブ中に最長 540 日間保持し、種々の濃度の水素吸収を生じさせた後に、引張試験に供した。

衝撃試験は、温度計保護管のフランジ部より試験片を製作したため、板厚 4 mm の V ノッチ試験片 (ノッチ深さ 2 mm、ノッチ先端半径 0.2 mm) である。



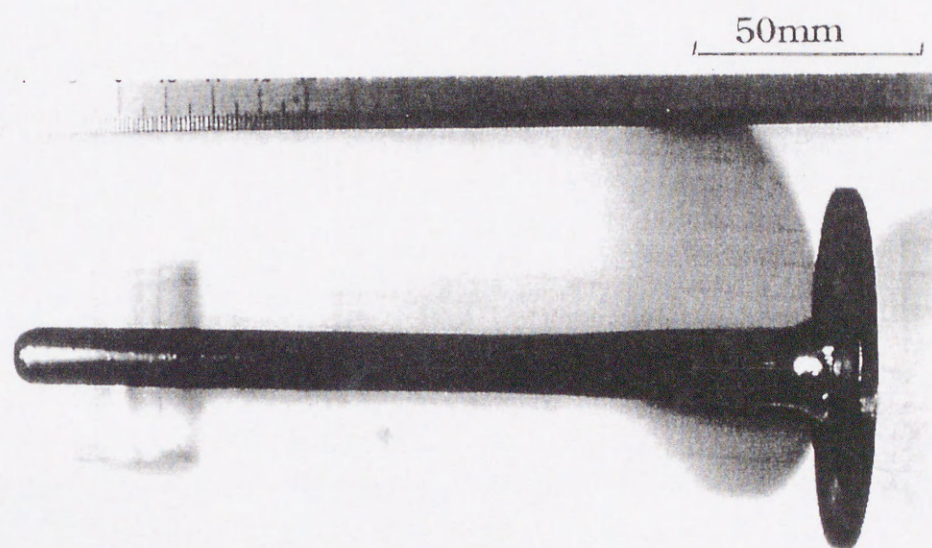


図 5 - 1 . 割れの生じた Ta 製温度計保護管の外観



#### 5-2-5. 電気伝導度の測定

非磁性体の電気伝導度は、渦電流測定法を応用して非破壊的に測定できる<sup>(4)</sup>ことが知られている。ここでは、市販の測定器（「オートシグマ2000」：日本ホッキンク社）を用いてTaの電気伝導度の測定を行った。なお、電気伝導度は、銅の電気伝導度を100%として、相対的に示すIACS%（International annealed copper standard）により表示する。

#### 5-3. 結果及び考察

Ta 温度計保護管の損傷原因の解析を以下の5-3-1. から5-3-4. に示す。また、5-3-5. から5-3-7. に同部材の寿命予測及び脱水素処理を含めた、Ta 製部材の寿命管理について検討した結果を示す。

##### 5-3-1. 損傷状況

定期検査のため、グラスライニング製の本体容器より取り外した時点で、図5-2. に例を示すようにフランジ部分に、割れの発生している保護管が2本発見された。これらの使用期間は6年及び10年であった。割れは、フランジ部と鞘部の溶接の端部より初生したように見受けられる。表面からの観察では、塑性変形や腐食の発生は確認されない。

破面の電子顕微鏡写真を図5-3. に示す。これより、ぜい性的な破面特有のリバー・パターンが容器内面側から外面側に向かい伝播していることが観察された。

これらより、割れは内面側よりぜい性的に発生したことが推定された。

##### 5-3-2. 水素量の分析と組織

温度計保護管に発生した割れが、ぜい性的な様相を呈していたため、割れの生じた保護管と、比較のために未使用、及び10年使用し割れが顕在化していない保護管について、フランジ部の外縁の一部切り取って、すなわち破壊検査で水素量の分析（不活性ガス－インパルス加熱融解－熱伝導度法）を行った。その結果を、使用期間に対して図5-4. に示す。これより、割れの発生したTa部材は、300 ppm以上の水素吸収の生じていること、



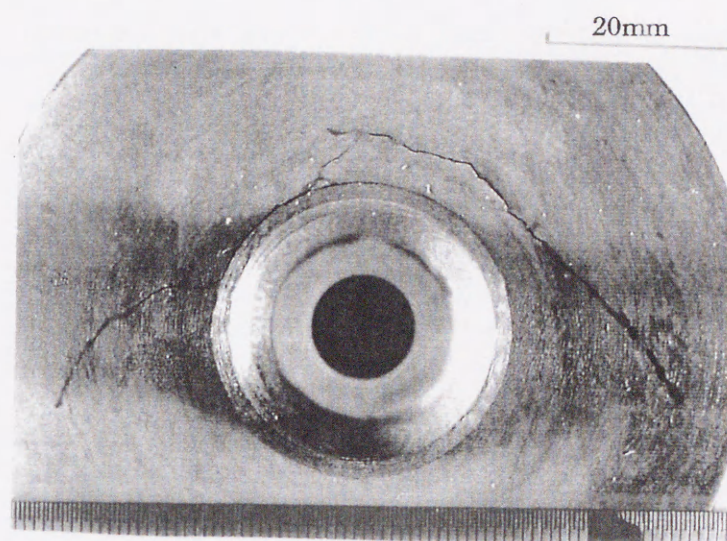


図 5 - 2. フランジ部の割れ外観（浸透探傷試験後）

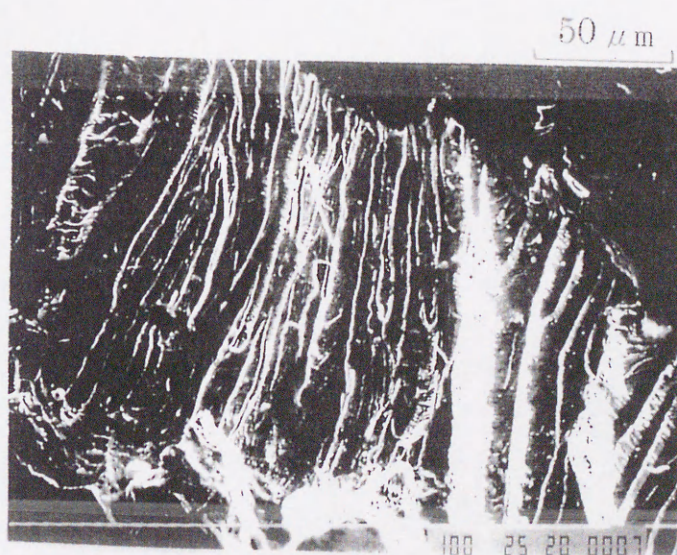


図 5 - 3. Ta 温度計保護管割れ破面の電子顕微鏡写真



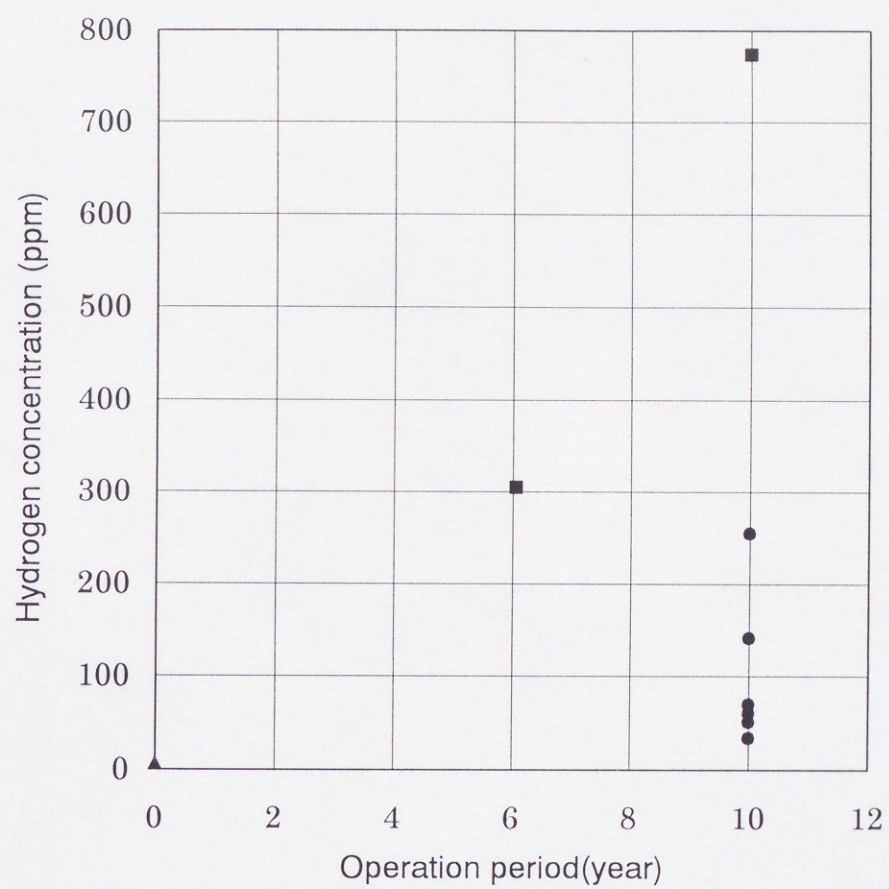


図5-4. 使用期間と水素量の関係

■ Cracked ● Sound ▲ Virgin



割れの発生していない保護管でも実機環境中で使用した Ta 保護管は最高 2 6 0 ppm の水素を吸収していることが明らかとなった。

図 5-5. に 3 1 0 ppm 水素を吸収している Ta 製温度計保護管鞘部の金属組織を示す。これより、Ti の場合に観察されるような水素化物は観察されない。Ta は水素化物を形成する可能性のある金属であるが、水素の固溶状態での吸収量も高く<sup>(1)(2)</sup>、今回観察した 3 0 0 ppm 程度水素を吸収した状態では、吸収されている水素は、水素化物を形成しておらず、主に固溶状態にあると推定される。

#### 5-3-3. Ta の機械的特性と水素量の関係

図 5-4. に示したように、水素量が 3 0 0 ppm を越えた場合に割れが生じており、吸収水素量の増加にともない機械的特性の低下が予想された。これについて確認するため、割れの生じたサンプル、及び実験室的に高圧の水素ガス環境中で水素を吸収させた平板試験片を用い、室温での引張試験及び衝撃試験を実施した。その結果を、引張試験については水素吸収の生じていない (1 0 ppm 以下) 試験片の引張試験結果で規格化し、衝撃試験 (板厚 4 mm の変形衝撃試験片による) の結果と合わせて図 5-6. に示す。これより、1 5 0 ppm 程度までは、水素量の増加にともない強度はほとんど低下しないが、破断伸びは徐々に低下した。しかしながら 3 2 0 ppm では、強度も低下するが破断伸びがほぼ 0 となり、ぜい性的に破断した。吸収エネルギー (図 5-6. の右側の軸基準) についても水素量 6 0 ppm までは低下していないが、3 2 0 ppm では破面の電子顕微鏡観察の結果図 5-3. と同様のリバー・パターンが観察され、ぜい性的に破断したと判断された。これらの水素量と機械的特性の結果は、高温高濃度硫酸中での Ta の水素吸収に関する福塚<sup>(5)</sup>らの試験結果とほぼ一致している。

#### 5-3-4. 温度計保護管の割れ発生過程

以上の検討結果より、Ta 製温度計保護管の割れ発生過程は以下のように推定される。

Ta 温度計保護管の使用環境が水素ガスを含有する環境ではない。また Ta 部材の表面に腐食の発生はみられない。これらより、本件では非酸化性酸である硫酸酸性の高温環境で Ta の不働態保持に対応して表面で発生する水素を経時的に吸収し、徐々に Ta 中の水素濃度が



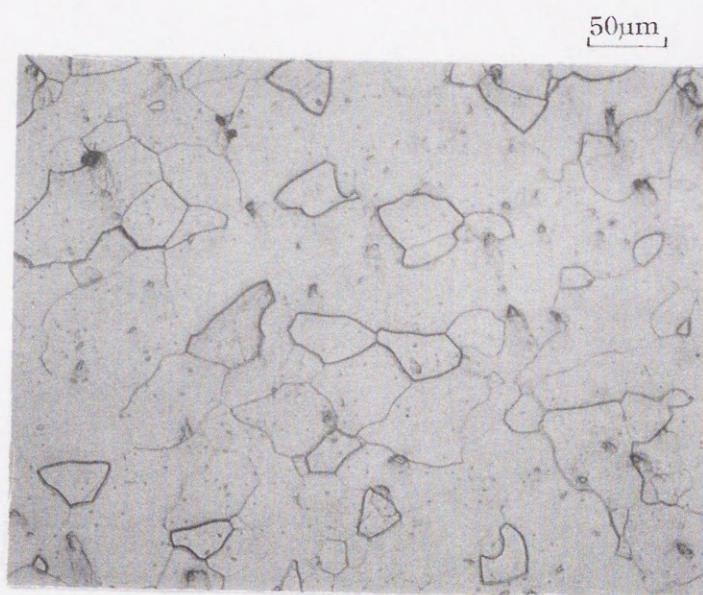


図 5 - 5 . 割れの生じた Ta 製温度計保護管  
(水素 3 1 0 ppm) の金属組織



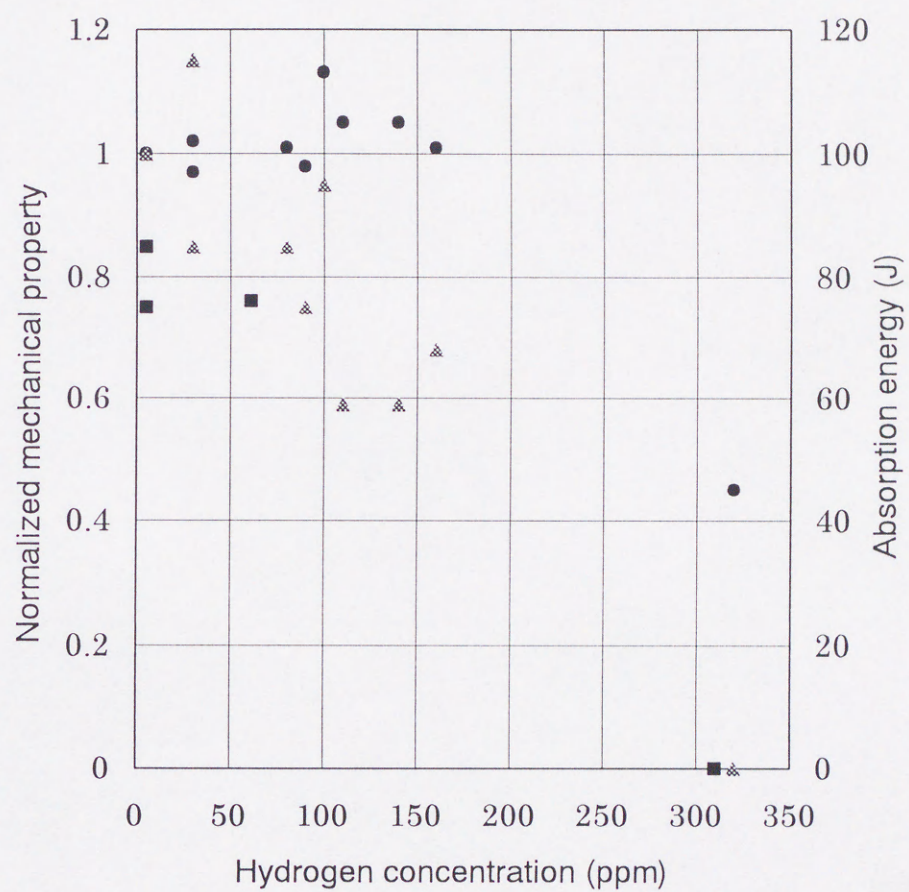


図 5 - 6 . 水素吸収量と機械的  
特性の関係

- Normalized Strength
- △ Normalized Fracture Strain
- Absorption Energy



上昇したと考えられる。保護管の設置されていた容器内では、溶液の流動により保護管の付根部に曲げ応力が作用し、かつ溶接残留応力も重畳していたと推定される。この条件で Ta 中の水素濃度が 300ppm 以下であれば、応力集中部においても、Ta に変形能が残っているため割れの発生には至らなかった。しかし、Ta 中の水素濃度が 300ppm を越えると延性が著しく低下するため、液流動による曲げ応力によりぜい性的に割れ発生に至ったものと考えられる。本件における 300ppm から 700ppm 程度の水素吸収による Ta のぜい化は、図 5-5 に示したように水素化物が金属組織に観察されないこと、及び Ta の水素溶解度が高いこと<sup>(1)</sup><sup>(2)</sup>などより、水素化物形成によるものではなく侵入型固溶体として水素が Ta 中に存在することにより生じたものと推定される。

次に、Ta 温度計保護管の割れに対する寿命予測や寿命延長の必要である、Ta の水素吸収量の非破壊的測定方法、及び脱水素方法とそれによる機械的強度の変化について以下に述べる。

#### 5-3-5. Ta の水素吸収量の非破壊的評価方法

Ta 製の温度計保護管の割れ再発を防止するためには、実際に使用されている保護管の水素吸収量を非破壊的に評価する必要がある。Ta の水素吸収量が増加すると、Ta の電気抵抗の増加する（電気伝導度の低下する）ことが知られている<sup>(6)</sup><sup>(7)</sup>。また、非磁性金属材料の電気抵抗は、渦電流の測定で非破壊的に可能である<sup>(4)</sup>ことも知られている。このため、渦電流測定法による電気伝導度測定器を用い、未使用品と実際に使用された Ta 製温度計保護管及び実験室的に水素吸収を生じさせた試験片について、電気伝導度の測定を行った。その結果を試験片の水素吸収量対して示したものが図 5-7 である。これより、非破壊的に測定した電気伝導度と Ta の水素吸収量には良い相関のあることが確認され、また水素吸収発生を判断する限界値は安全側に評価して約 12% であり、これを下回ると著しく水素吸収量の増加する可能性があることが明らかとなった。

#### 5-3-6. 脱水素処理とそれによる機械的強度の変化

水素吸収の発生していることが確認された Ta 製温度計保護管について、脱水素処理が可



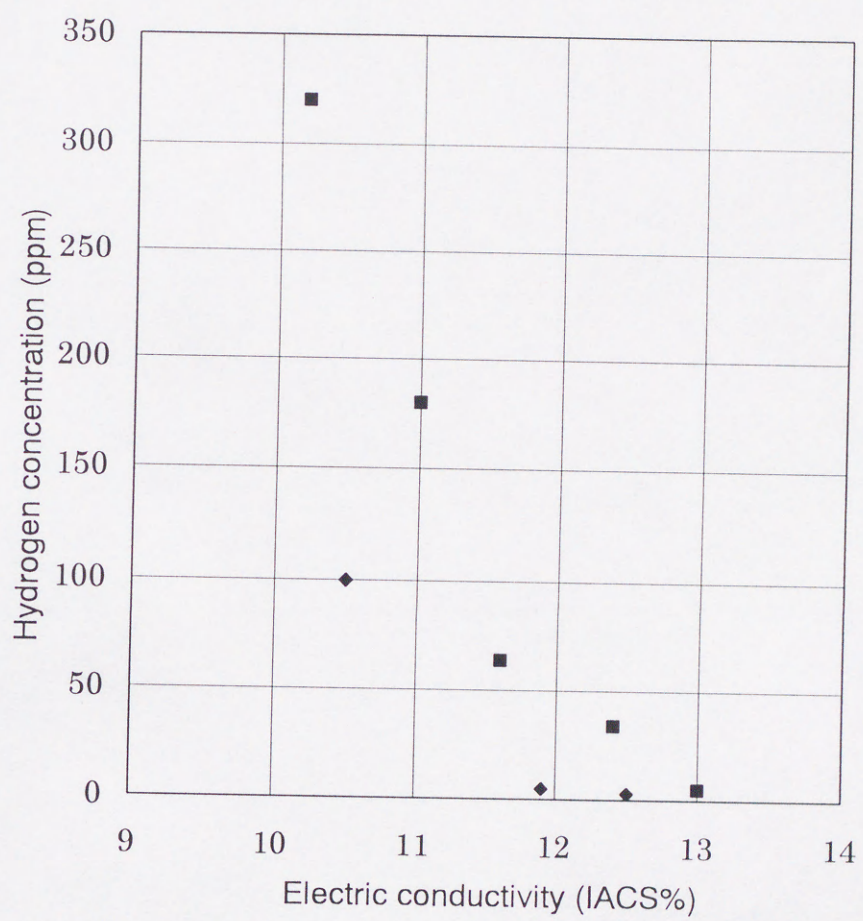


図5-7. 電気伝導度と水素濃度との関係

◆ Sheath Tube Sample ■ Test piece



能で、かつその処理により機械的強度が回復すれば、再使用及び寿命の延長が可能となる。脱水素処理は、高温の熱処理により可能であるが、高濃度に水素を吸収した Ta の場合には機械的特性の回復しないことが知られている<sup>(8)</sup>。本件のように 300ppm 程度の水素を吸収した Ta については、脱水素の生ずる条件やその機械的特性への影響は明確でない。このため、約 300ppm の水素吸収の確認されているサンプルについて、1 0 7 3 K、1 2 2 3 K 及び 1 3 7 3 K (8 0 0 °C、9 5 0 °C 及び 1 1 0 0 °C) の 3 種類の温度で 1 時間保持の真空焼鈍 (10<sup>-4</sup>Torr) を実施し、その前後での水素濃度測定及び機械試験 (試験片形状等は 5-2-4. 項に同じ) を実施した。その結果を図 5-8. に示す。なお、同図中には、未使用 Ta 材についての試験結果も合わせて示した。

これより、何れの焼鈍条件でも当初 3 1 2 ppm であった水素量が、2 ppm 以下に低下しており脱水素の可能であることが明らかになった。また、これに合わせ何れの熱処理条件でも、機械試験の結果、強度、破断伸び及び吸収エネルギーの回復していることが明らかである。以上の試験結果より、3 0 0 ppm 程度であれば、吸収されている水素の多くが固溶状態であるためか、機械的特性はほぼ未使用材なみに回復することが明らかになった。

#### 5-3-7. Ta 温度計保護管の寿命管理

以上の各項の検討結果を受け、Ta 製温度計保護管を、水素吸収による割れの生ずるとことなく健全に使用するための管理方法を検討する。

図 5-9. に電気伝導度と衝撃試験の吸収エネルギーの関係を示す。これより安全側に評価して 1 2 IACS% を下回ると水素吸収によるぜい化が生じている可能性がある。

これらの結果を受け寿命管理の流れを図 5-10. に示す。本事例の環境条件では、一年から二年の連続運転の間に、Ta 急激に 3 0 0 ppm 以上の水素吸収が生じぜい化する可能性は、図 5-4. の結果からも小さいと判断される。このため、定期修理毎 (一年もしくは二年周期) に各 Ta 保護管の水素吸収量を非破壊的に電気伝導度計で評価する。この結果電気伝導度が 1 2 IACS% を下回る温度計保護管は、1 0 7 3 K (8 0 0 °C) で 1 時間の真空焼鈍を実施する。その後再度、電気伝導度計で 1 2 IACS% 以上であること確認した後に再使用する。なお、以上の寿命管理方法を採用して以降、Ta 製温度計保護管の割れ損傷は、再発していない。



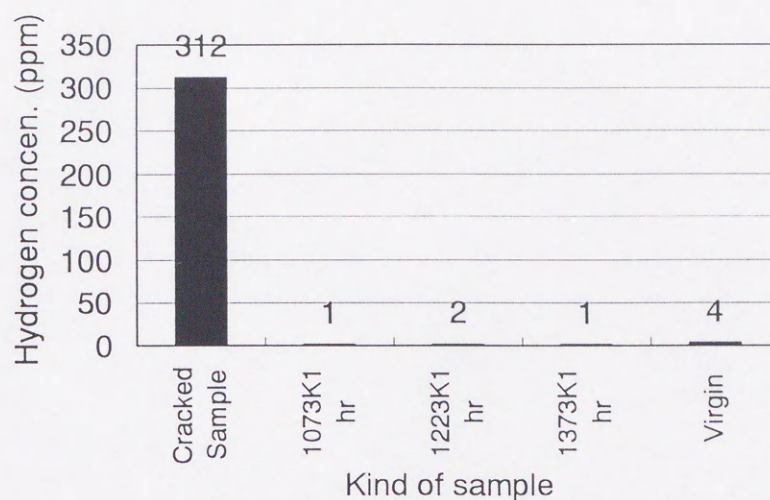


図5-8 a. 各試験片の水素濃度

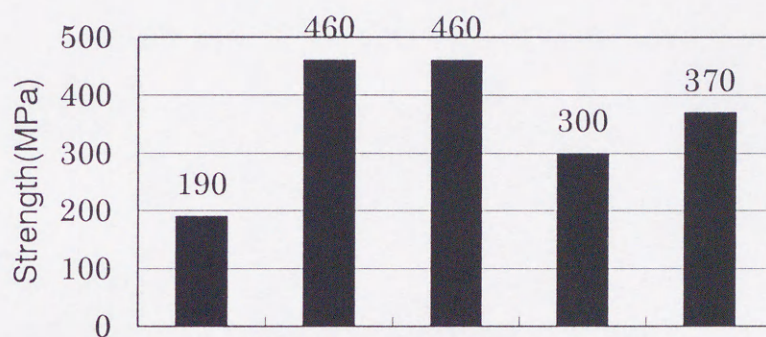


図5-8 b. 各試験片の強度

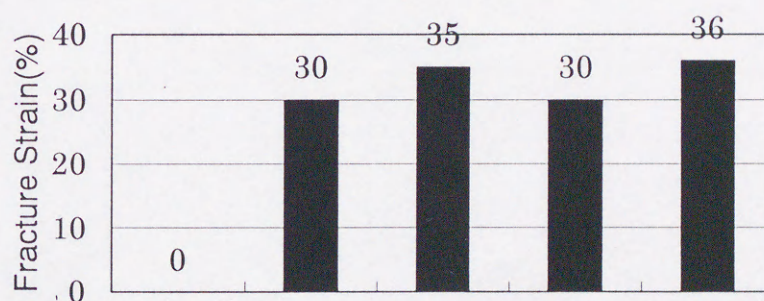


図5-8 c. 各試験片の破断ひずみ

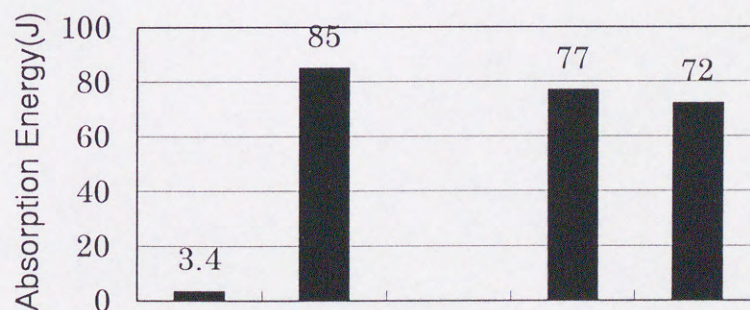


図5-8 d. 各試験片の吸収エネルギー



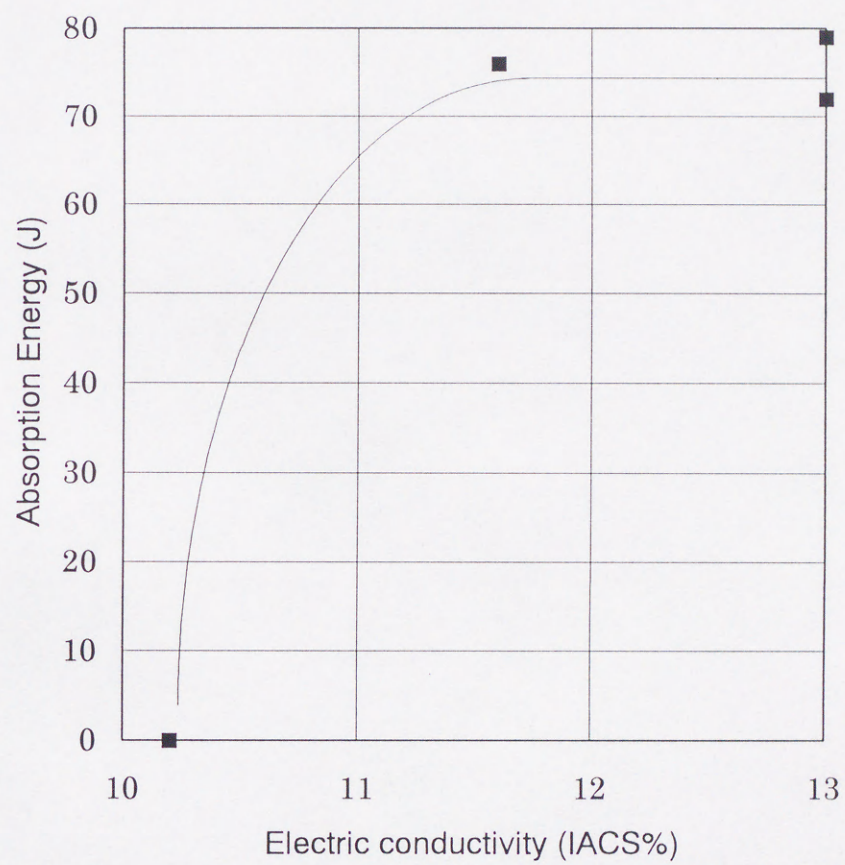


図 5 - 9 . 電気伝導度と吸収エネルギーの関係



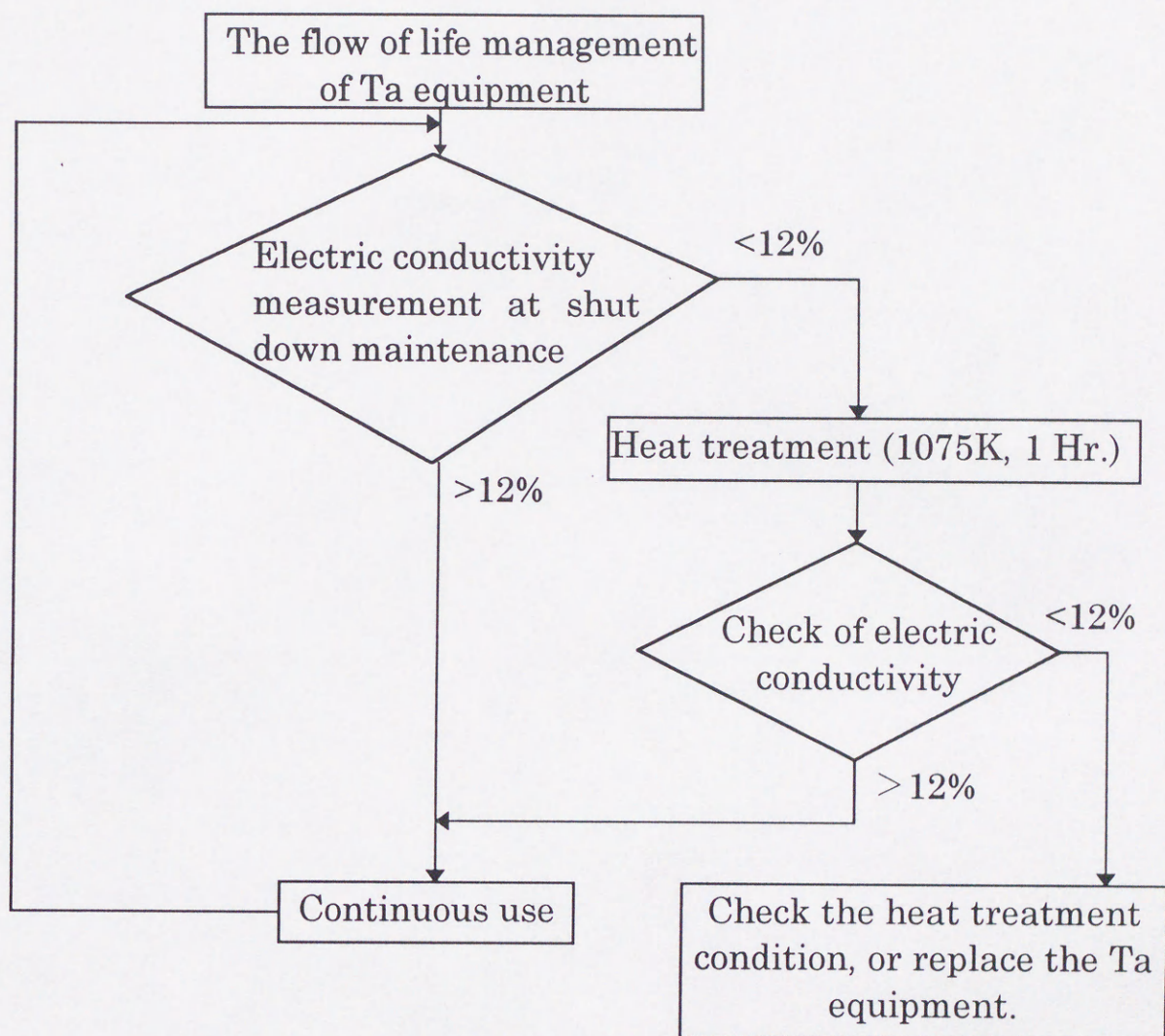


図 5 - 1 0 . Ta 製温度計保護管の寿命管理の流れ



環境によっては、Ta に短期間で水素吸収が生じぜい化する場合も想定される。その場合は、定期検査までの期間でもぜい性破壊の生ずる危険性がある。このような環境では、Ta を用いること自体が困難と考えられる。これら为了避免するためにも設計段階で想定される環境条件で Ta の浸漬試験を実施し、その前後の水素吸収量の変化から水素吸収速度を算出し、その環境で Ta を採用し得るか否かを評価する必要がある。

#### 5-4. まとめ

材質劣化型の形態である水素ぜい化は、Ta、Ti 等の材料の寿命を支配する場合がある。水素ぜい化においては、劣化の進行の非破壊的評価方法、使用限界の決定方法、及び脱水素処理による再生方法等を明確化することが、信頼性の高い寿命管理のために必要である。

本章では、化学工場における硫酸酸性の反応環境で使用され、割れ損傷の発生した Ta 製温度計保護管について、損傷原因の解析及びその再発防止を目的とした寿命管理方法の検討を行った。以下に得られた結論の示す。

1. 割れの発生した Ta 製温度計保護管サンプルの解析より、非酸化性環境中で使用期間中に徐々に水素を吸収し、300 ppm 以上の水素吸収量になった時点で、ぜい化が生じた。このため流体による曲げ応力が保護管部の付け根部に集中し、ぜい性割れ発生に至ったものと考えられる。なお、Ta 保護管は、非酸化性環境中で、不働態保持電流に対応して金属表面で発生した水素を吸収したものと推定される。
2. Ta の水素吸収量は、渦電流測定による電気伝導度計により非破壊的に評価できることを明らかにした。水素吸収の生ずる限界の電気伝導度は、12 IACS%である。
3. Ta 製部材に吸収した水素は、1073 K から 1373 K (800℃ から 1100℃) で 1 時間保持の真空焼鈍により、脱水素を行なうことが可能である。この熱処理より約 300ppm の水素を吸収したことによりぜい化した機械的特性は、回復することが明らかになった。
4. これらの検討結果より、Ta 製温度計保護管を水素吸収ぜい化による破損を回避しつつ健全に使用するための、寿命管理手順を検討し明らかにした。



参考文献

- (1) エヌ. ア. ガラクチオーノワ、「金属内の水素」、日ソ通信社 (1972) p. 148
- (2) エリ. エス. モローズ, ベ. ベ. チェチューリン、「金属の水素脆化」、日ソ通信社 (1968) p. 204
- (3) 木島茂、「防食工学」、日刊工業新聞社 (1982) p. 175
- (4) (社) 日本非破壊検査協会編、新非破壊検査便覧、日刊工業新聞社 (1992) p. 432
- (5) 福塚敏夫、下郡一利、佐藤広士、上窪文生、N-O系化合物添加による高温高濃度硫酸溶液中タンタルの腐食と水素吸収脆化の抑制、防食技術、30 (1981) p. 327
- (6) F. Sperner, C. Liesner, Das Korrosionsverhalten von Tantal in heißer Salzsäure, Werkstoffe und Korrosion, 32 (1981) p. 57
- (7) (1)に同じ、p. 238
- (8) (1)に同じ、p. 149



## 第6章 化学装置材料の寿命予測

### 6-1. はじめに

第2章に述べたように、信頼性高く装置を維持するためにライフサイクル全体を視野に入れた寿命管理<sup>(1)</sup>が必要である。このために材料技術の立場からは、材料の損傷や劣化の形態毎に、その発生機構や発生条件、損傷や劣化の評価方法、寿命を判定する限界条件等の情報を整備し、かつこれが設計や製作担当者、運転や保全担当者が参照できるように知識データベース化しておくことが必要である。また、種々の形態をその類似性より3つに分類<sup>(2)</sup>することにより、寿命予測を行う場合の共通の流れや課題を明確化することが可能となる。

この考えに従い、第3章から第5章において、具体的な事例研究を通して寿命予測を行うための諸課題を検討した結果を報告した。

本章では、各事例研究の結果を受け、ライフサイクルを通した形態毎の寿命予測の流れやデータ・ベースの具体例、及びこれを構成要素とする装置寿命予測や管理をするためのシステムについて検討を行う。

### 6-2. 各形態分類毎の寿命予測

#### 6-2-1. 表面損傷型劣化

実機で問題となる表面損傷型の形態は、設計時点でその進行は許容範囲と判断されたが、使用期間を経るに従って徐々に顕在化し、装置の健全な使用上の問題となる。すなわち、実機としての使用段階で腐食進行速度を予測することが寿命予測を行うために必要である。また、この形態では、腐食発生要因が必ずしも明らかでないため、装置の種々の使用条件（機器の構造や環境条件）を変更した場合に、寿命延長につながるか否かが、明確でない場合もある。

これに対し、第3章では冷却水環境で用いられる炭素鋼製熱交換器の孔食についての寿命予測及び寿命延長に関する検討を行った。その結果、熱交における冷却水の流路により腐食の進行に大きな差があり、管外面（シェル側）に冷却水を流した場合は、管内面の場合に比較



して腐食進行速度が大きい傾向があることが明らかになった。また、管内面に冷却水を通水した場合に、孔食は対数則に従って経時的に進行する傾向があること、極値統計データ（位置パラメータや尺度パラメータ）を目的変数とし使用条件を説明変数とする多変量解析の結果を用い、かつ漏れ確率の考え方を導入し熱交の寿命予測式が導けることを示した。またこの結果を受け、冷却水の飽和指数の高い水質が熱交寿命延長には有効であることも明らかになった。

これらの検討結果や公表されている調査結果<sup>(3)</sup>を基に、冷却水使用の炭素鋼製多管式熱交の寿命管理のフローを作成し、図6-1. に示す。ここに示したように、設計段階では、孔食の進行を抑制するため冷却水流路を管内側に選択し、かつ冷却水流速を1 m/sec程度に保てるように熱交の伝熱面積を決め、かつ伝熱面温度を制御しスケール成分の析出障害の生じない範囲に設定する等の設計を行う。運転段階では、開放循環系の場合に冷却水の飽和指数を高い条件で管理し、かつ個々の熱交について冷却水の流れの維持されていることを監視する。定期検査では、従来の抜管検査に基づく極値解析と2章で示した寿命予測式による寿命推定を併用し、予測精度の向上を計る。これらの結果と熱交毎の重要度より決定される漏れ確率を基に、総合的に熱交寿命を判定する。

現状で使用条件からの寿命予測に精度上の課題は残されるが、図6-1. に示した熱交寿命の管理・予測を行うことにより、従来に比較して合理的な寿命の延長と予測が可能になると考えられる。

#### 6-2-2. き裂型劣化

き裂型の損傷は、一般に進行速度が早く、化学装置においては図2-1. に示したように材料損傷の原因となることも多く<sup>(4)</sup>、危険性の高い損傷形態である。このため、設計段階でその発生可能性を検討し、材料採用の適否を判定する必要がある。このためにも、き裂型損傷に関して、個々の現象について発生機構及び発生条件を明確化するとともに、その発生が懸念される場合は使用が想定される環境におけるき裂発生可能性を適切に評価する試験方法を用いた検討を行う必要がある。

第4章で検討した、Ni-Mo合金の粒界型応力腐食割れは、従来その発生機構や発生条件



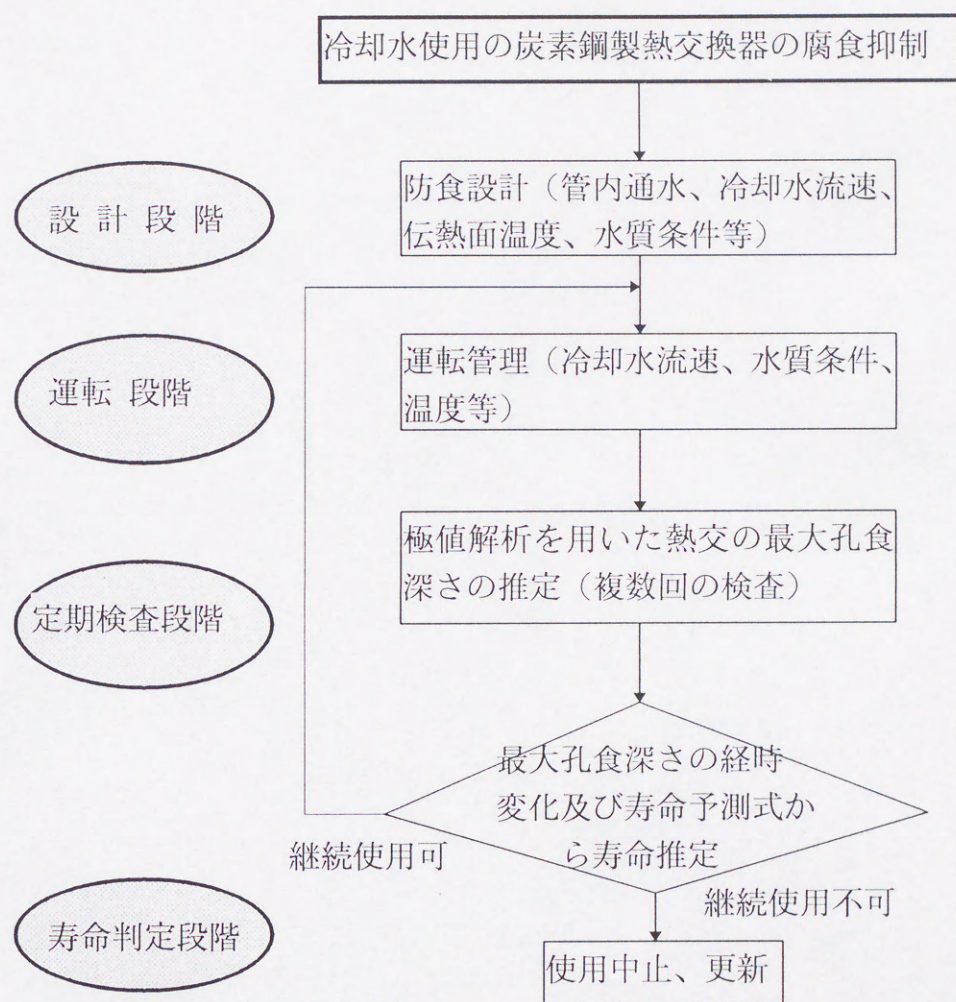


図 6 - 1. 冷却水使用炭素鋼製熱交換器の孔食に対する全使用期間における寿命管理の流れ



が明確でなく<sup>(5)</sup>、また応力腐食割れ発生可能性の適切な評価方法も明確でなかった。この現象を解明するため、想定される模擬環境で種々の熱履歴を受けた Ni-Mo 合金の電位制御下の SSRT を実施した。その結果、Ni-Mo 合金の粒界割れは水素ぜい化型である可能性の高いこと、同合金系の内、B2 合金の割れ感受性が B 合金や B3 合金に比較して高いこと、溶体化条件では同系のいずれの合金も割れ感受性を示さないが、高温（600℃程度以上）の熱履歴を受けると割れ感受性を示すこと、及び B 合金と B3 合金の場合に割れ感受性は王水を用いたエッチング後の組織観察により判定可能であること、等が明らかになった。また、以上の評価結果は、実機における長期浸漬試験における割れ発生状況と整合性があり、模擬環境における電位制御下の SSRT が、この形態の割れ試験方法として妥当であることも確認された。

これらの結果を受け、Ni-Mo 合金の粒界型応力腐食割れ形態に関する寿命管理のフローシートを図 6-2 に示すように作成した。この図に示したように、設計・製作段階での割れ発生可能性の評価が重要である。Ni-Mo 合金においては、熱履歴により割れ感受性が増大するため、製作段階で割れ感受性を高めることの小さい施工条件や方法を選択する必要がある。また、製作後に材料の割れ感受性を評価すること（エッチング後の組織観察）も重要である。定期検査段階では、浸透探傷により割れが発生していないことを確認する。もし、設計・製作時に割れ発生可能性を抑制する条件が選択されていれば、使用中に割れの発生する可能性は著しく小さいと推定される。

#### 6-2-3. 材質型劣化

この分類の劣化形態は、Ta や Ti の水素吸収ぜい化に代表される。この形態では、設計段階の材料選定において、想定環境条件で問題とすべき水素吸収の発生しないことを確認しておくことがまず必要がある。このための浸漬試験方法としては、水素吸収の生じた場合に、水素濃度による検出感度を高めるため、表面積に対して体積割合の小さい薄板試験片<sup>(6)</sup>を用いることが妥当である。次に、装置稼働後は使用されている機器の水素吸収量を非破壊的に評価できる検査方法を明らかにすることが、寿命を管理する上で重要である。これに合わせ、水素吸収量と機械的特性の関係を把握しておけば、非破壊的に劣化程度を推定することが可能となる。



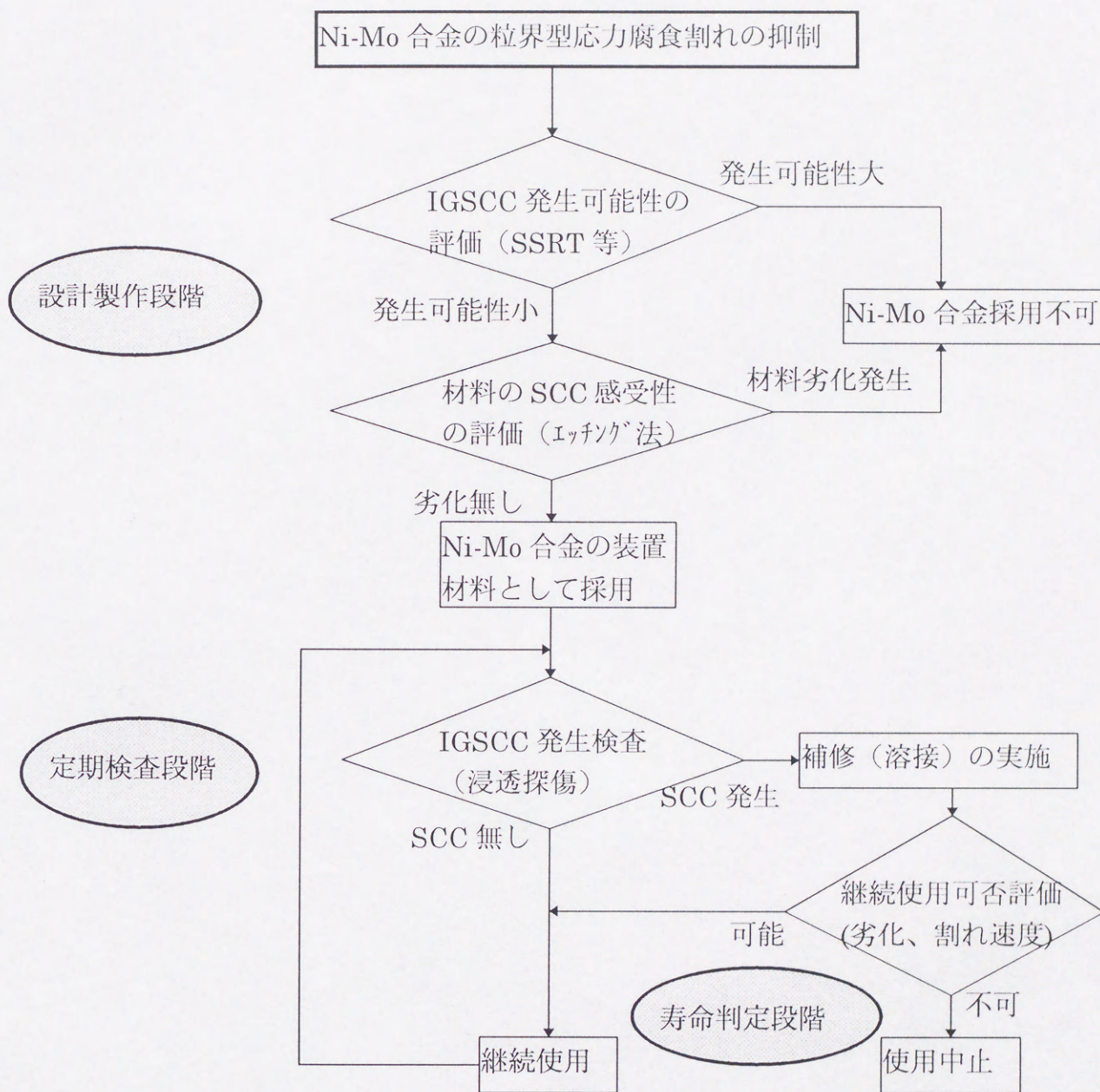


図 6 - 2. Ni-Mo 合金の粒界型応力腐食割れに対する  
全使用期間における寿命管理の流れ



第5章に示した、Taの事例解析より、渦電流測定による電気伝導測定法の適用により水素吸収量が非破壊的に評価可能であり、水素吸収量と機械的特性の劣化の相関が実験的に明らかにできた。これらより、Taの水素吸収に対して、非破壊的に機械的特性の劣化程度を評価できることが明らかにした。また、高温真空焼鈍によりTa中の水素を抜くことが可能であり、この熱処理によって水素吸収で劣化した機械的特性は回復することも明らかにされた。

これらの結果を受け、Taの水素吸収ぜい化に関する寿命管理のフローシートを図6-3.に示すように作成することができる。この図に示したように、稼働中のTa製機器の水素量を非破壊的に評価することが可能となったことにより、Ta製機器の寿命予測の信頼性は著しく向上した。また、熱処理の可能なTa製部材については、300ppm以下程度の水素吸収量であれば、水素吸収の確認された時点で、熱処理を実施することによりぜい化を回復することが可能であり、機器の信頼性を保ちつつ、寿命を延長できることも可能となった。

#### 6-2-4. ライフサイクルを通した材料損傷形態毎の寿命予測

第3章から第5章に示した3つの事例研究で示したように、材料損傷や劣化の形態によって、寿命管理するための評価方法やそのライフサイクルにおける適用時期が異なる。しかし、ライフサイクルの各段階で、材料損傷形態に応じた適切な調査や評価試験を行う必要のあることは、共通している。ライフサイクルの各段階の共通的な検討項目をまとめて、図6-4.に示す。ここでは、設計・製作段階や運転・保全段階を、それぞれの段階での機能を明確にするため4つに分けて（設計、製作、運転、定期検査）示した。

各損傷形態について、図6-4.に示した各段階で分けての寿命管理を行うための評価項目や試験項目を明確化し、寿命を管理するために必要な要素技術については開発していくことが必要である。

#### 6-3. 化学装置の寿命予測の今後の課題

##### 6-3-1. ライフサイクルを通した材料損傷データ・ベース

従来、設計段階や損傷が発生した段階で用いられるのは、主に材料の「機械的特性デー



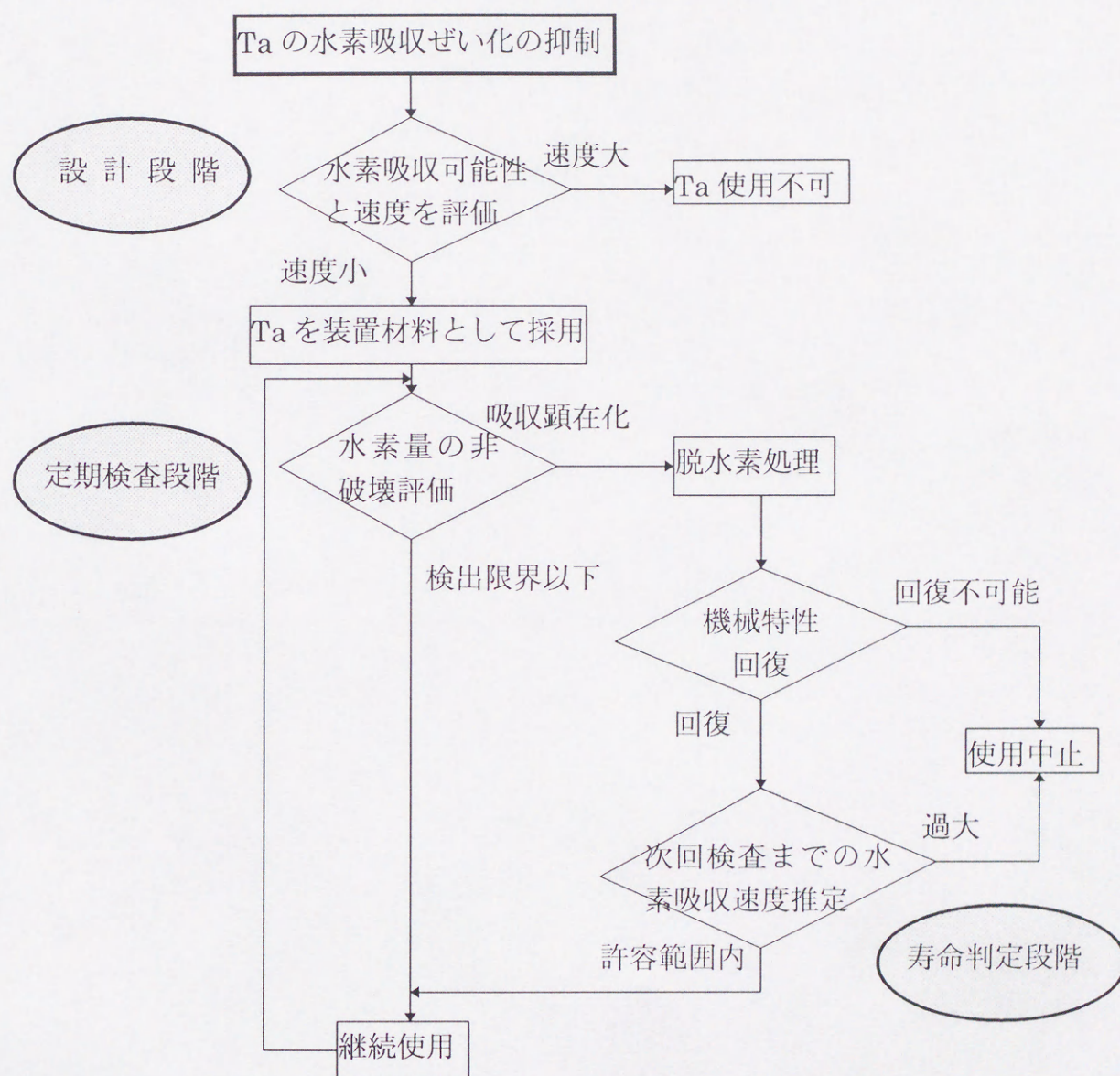


図6-3. Ta製化学装置の水素吸収ぜい化に対する  
全使用期間における寿命管理の流れ



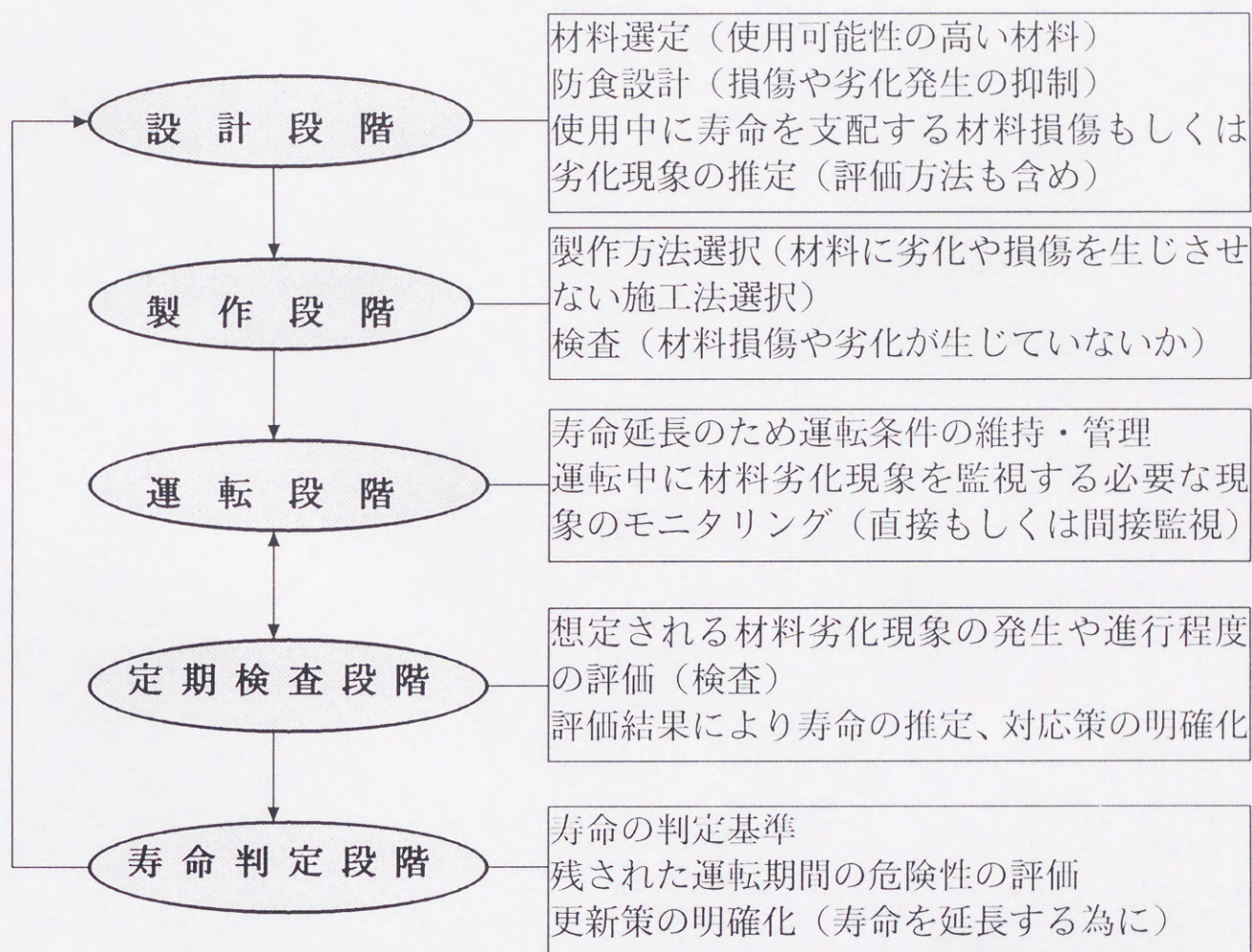


図6－4．装置の全体寿命を通しての寿命のシステム的管理



データ・ベース」であった。機械的強度や疲労に関しては、データ集<sup>(7)</sup><sup>(8)</sup>等で多くのデータが利用可能と成っている。使用中の材料損傷に関しては、全面腐食に関するデータ集<sup>(9)</sup><sup>(10)</sup>や、水素侵食に対するネルソン線図<sup>(11)</sup>等、個別にデータが整理されている。しかし、現状で腐食損傷形態の全般を網羅し、かつライフサイクル全体を通し、寿命予測や管理を目的としたデータ・ベースは存在しない。

化学装置の寿命予測を信頼性高く、かつ効率的に行うためには、材料損傷や劣化の形態毎に、ライフサイクルの各段階での対応（調査、試験、検査項目）を明確化した「材料損傷データ・ベース」を構築することが必要と考えられる。しかも、このデータ・ベースは、材料技術の専門家を主な対象とするものではなく設計、製作、運転、保全の各担当者等の材料の非専門家が、容易に利用でき、かつ有効と認識できるようなデータ・ベースとするべきである。

第3章から第5章の3種類の形態に対するデータ・シートの例を表6-1. から表6-3. に示す。このシートと、これの裏付けとなる図、表（Taの水素ぜい化を例にすれば、図5-6. の水素吸収量と機械的特性の関係や、図5-7. の電気伝導度と水素濃度の関係等の図）を関連づけたデータ・ベースを構築する。データ・シートは、表2-1. に示した各形態それぞれに対して、作成することにより、過去に経験されている多くの知見を集大成することが可能となる。表6-1. から表6-3. に示したデータシートは、現時点で素案であり、今後他の形態のデータ整理や実際のデータ・ベースとしての入力のプロセスで、更に検討を重ね、改善を計る必要がある。

以上の「機械的特性データ・ベース」と「材料損傷データ・ベース」の関係を図6-5. に示す。

この知識データ・ベースでは、各形態について、その発生条件を「一般的な条件」として規定することが重要である。これは、設計段階や既存のプラントの保全段階で、特定の環境条件と材料の組み合わせで、どのような材料損傷が発生する可能性があるかを、関係付ける際に特定の条件としてでなく「一般的な条件」として記述されていることが必要だからである。



表6-1. 炭素鋼の冷却水環境における孔食に関するデータ・シート

化学装置の寿命管理のためのデータシート

No. 1

材料	炭素鋼（熱交伝熱管）	劣化現象	（冷却水環境からの）孔食
機構	金属表面の不均一から酸素濃淡電池が形成され、さびこぶを伴う孔食が生じる。		
発生条件・環境	冷却水環境で必然的に生ずる現象。定性的に以下の要因が、孔食の進行を加速する。 ・低流速（流速の不均一）・一過式もしくは低濃縮倍数の冷却水・シェル側通水・スライムやスケール及びスラッジの付着や障害の生ずる場合。		
設計・	対応	上記の孔食の加速要因を避けるように設計する。特に冷却水を管内に流す、1m/sec 程度の冷却水流速を確保する、検査し易い構造の選択等に留意する。	
製作時	評価	なし	
運転	対応	冷却水の水質や熱交の冷却水流速が管理基準を満たしているかの監視。	
	評価	常温の冷却水の腐食性のモニタリングを行なうこともある。	
定期修理時	検査	数本の伝熱管を抜管し、所定のサンプリング面積中の最大孔食深さを測定する。もしくは、水浸法超音波探傷（フレンド等）により、非破壊的に同種のデータを採取する。	
寿命判定法	定期修理時の検査より得られたデータを基に極値統計を用いた解析を行い、熱交の最大孔食深さを推定する。この解析を複数回繰り返し、孔食の進行速度から熱交の寿命を推定する。これが、一般的な極値統計を用いた寿命予測法である。これ以外に、サンプルの最大孔食深さと管肉厚を比較する肉厚分布法も経験的に用いられている。  多くの熱交の極値解析のデータを基に多変量解析を実施し、孔食進行の予測式を作り、これを基に寿命予測を行なう手法を提案している。  また特殊センサーを用いた渦流探傷法の適用も一部で行われている。		
寿命延長法	使用実績調査や極値解析データの多変量解析より明らかになった、寿命延長策を適用する（上記以外に、循環水を高濃縮運転とする、等）。これら以外に、防食剤の選択や熱交の初期処理法も寿命延長に有効と考えられる。		



表6-2. Ni-Mo合金の粒界型応力腐食割れに関するデータ・シート

## 化学装置の寿命管理のためのデータシート

No. 2

材料		B系合金（Ni-28Mo）	劣化現象	粒界型応力腐食割れ（IGSCC）
機構		B系合金が 600℃以上の高温熱処理を受けると、変態（β変態、γ変態等）や粒界状態の変化（偏析、析出物等）が生じ粒界型応力腐食割れ感受性が高くなる。このように、水素割れ感受性のあるB系合金が、非酸化性環境や水素ガス環境で使用されると、応力集中部で粒界型応力腐食割れが発生する。		
設計・	対応	上記の条件に該当しないかチェックする。B系合金の中でB 2 合金が最も高温熱履歴を受けた場合に割れ感受性が高くなり易い。B合金やB 3 合金は、B 2 合金に比較して割れ感受性の小さい材料であるが、これらの材料でも製作や環境の条件によってS C Cの発生する可能性がある。割れ発生可能性の推定された場合には、次項に示す評価試験を行なう。		
製作時	評価	使用想定環境中での低ひずみ速度試験（SSRT）を行なう（U字曲げ試験片を用いた浸漬試験等では、割れ発生可能性を評価することが困難である）。製作時に割れ感受性を評価する方法としては、王水エッチングにより、受けた熱履歴を評価する。B合金では、溝状組織の場合に割れ感受性を示した事例がある。		
運転	対応	環境条件が、設計時の想定と大きく変化していない（水素分圧、pH、ハロゲンイオン濃度、温度等）か監視する（環境のモニタリング）。		
	評価	なし		
定期修理時	検査	外観評価（腐食、割れ発生の有無）。割れの発生が確認された場合には、王水エッチング後にスンプ法を用い割れのミクロ形態（粒界型か粒内型か）や割れ近傍の金属組織を確認する。		
寿命判定法		応力腐食割れの場合に、割れ発生自体を抑制する。このため使用環境条件で割れの発生する可能性のある金属組織を判定する必要がある。B合金で王水エッチング後溝状組織になった場合に、粒界型応力腐食割れが発生した事例があり、これがその環境条件における割れ感受性を評価する基準とされた。B 2 合金やB 3 合金での割れに対しては、異なる割れ感受性の評価方法を明確化する必要がある。		
寿命延長法		材料の選定や機器製作時に高温の熱履歴を避ける。		



表6-3. タンタルの水素吸収ぜい化に関するデータ・シート

## 化学装置の寿命管理のためのデータシート

No. 3

材料	タンタル	劣化現象	水素吸収脆化
機構	侵入型固溶体として、もしくは水素化物を形成し脆化する。Ta は、水素固溶量が他の材料に比較して大きい。		
発生条件・環境	・ 高圧の水素ガス環境。・ 非酸化性の酸環境で、腐食（不動態は維持される条件でも）に伴い金属表面で発生する水素を吸収する。・ 犠牲陽極や活性に腐食している金属と接触し金属表面で水素を発生しそれを吸収する。		
設計・	対応	上記の発生条件に該当するか、チェックする。もし該当する場合には、試験を行なうか、Ta を採用しないことや、異種金属の接触を避ける等の対応を採る。	
製作時	評価	採用の予定されている環境条件で、Ta の浸漬試験を実施し水素量を測定する。試験前後で水素量に変化が見られれば、吸収速度を求め評価する。	
運転	対応	環境条件が、設計時の想定と大きく変化していない（水素分圧、pH、ハロゲンイオン濃度、温度等）か監視する（環境のモニタリング）。	
	評価	なし	
定期修理時	検査	外観評価（腐食、割れ発生の有無）。電気伝導度計による測定。もし可能の場合、Ta の一部（0.5mg 程度）を切り取っての水素量の分析。	
寿命判定法	電気伝導度が 12IACS % 以下の場合に水素吸収の生じている可能性がある。水素量が 300ppm を越えると衝撃試験の吸収エネルギーも低下し、脆性破壊の発生する危険性が高い。		
寿命延長法	水素吸収の発生する条件での Ta の使用を避ける。もし水素吸収の顕在化部材が（700ppm 以下程度の水素量）、真空焼鈍が可能であれば、800℃ 1 時間程度の処理で脱水素が可能である。この熱処理により機械的強度は、水素を吸収していない状態まで回復する。		



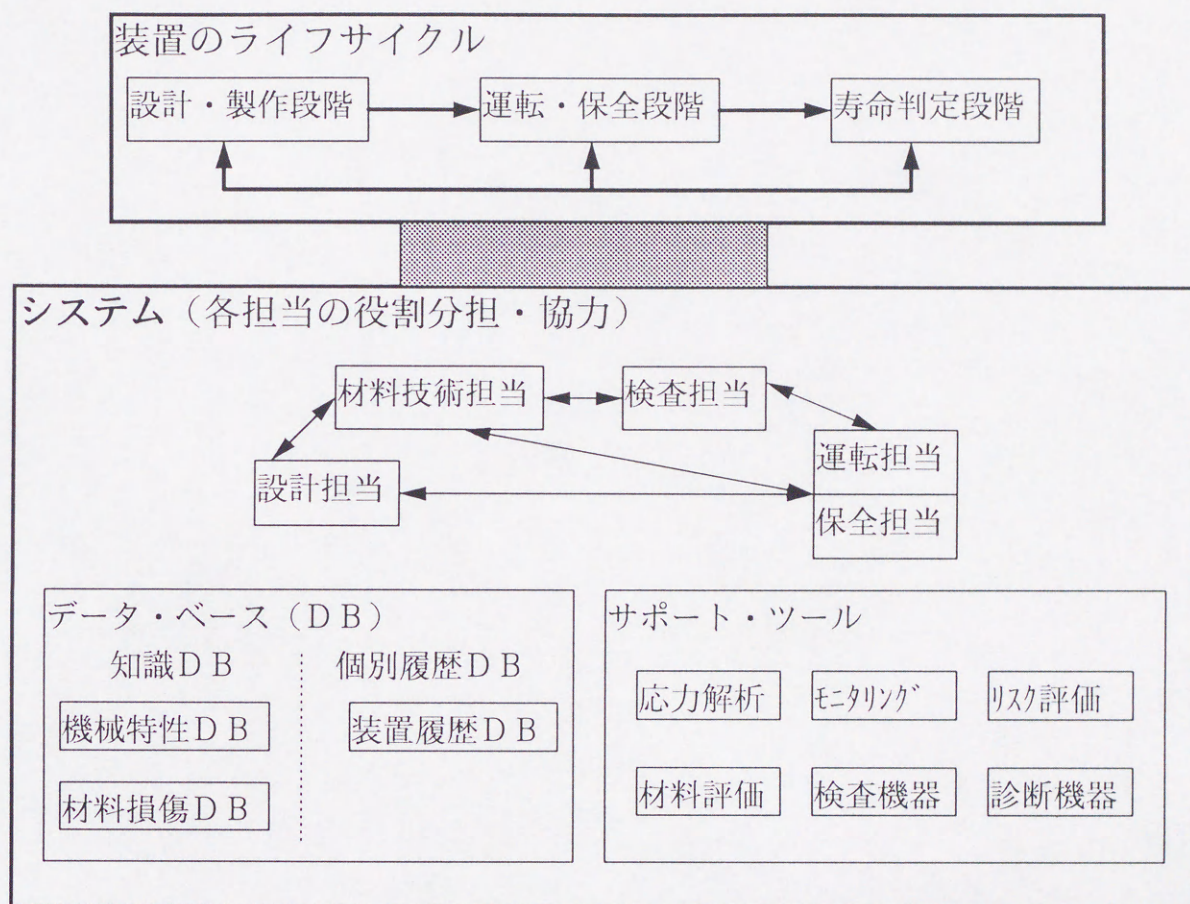


図6－5．装置寿命管理のためのシステムの考え方



### 6-3-2. 装置履歴データ・ベース

以上の「材料損傷（形態別）データ・ベース」は、化学装置全般を対象とした知識データ・ベースとして構築される。これに対し、装置個々の寿命を管理するためには、これとは独立に「装置履歴データ・ベース」<sup>(1) (12)</sup>が必要と考えられる。この位置づけを模式的に、図6-5. に示す。このデータ・ベースでは、装置の設計段階では、想定されていた環境条件、それを基に検討された内容（試験条件やその結果）、寿命延長のための対応（防食法やその設計条件）、及び使用開始後に発生可能性のある材料損傷形態やその監視方法等を記録しておく。この情報は、運転・保全段階で、モニタリングや検査を行うために利用され、また装置の環境条件等、運転条件変更の装置材料への影響を検討する際にも、有効な情報源となるものと考えられる。運転段階では、モニタリングや検査の目的やその結果を記録する。これらのデータは装置の寿命予測や更新策の明確化を合理的に行うために必要である。

この二種類のデータ・ベースを独立に構築し、かつそれらを順次、必要性に合わせて、増設、改善していくことが装置の寿命管理を行う上で重要と考えられる。

### 6-3-3. 寿命管理のための要素技術の開発

各材料損傷形態毎にデータ・ベースを整備する過程で、寿命を健全に維持するために解明すべき現象や開発すべき手法・機器が、明らかになるものと予想される。例えば、Ti や Zr の水素吸収量の非破壊的な評価方法、非水環境での金属材料の腐食要因や腐食挙動の評価方法、炭素鋼製機器や配管の保温材下腐食の非破壊的な評価方法、等が挙げられる。

これ以外に、資源の有効利用、経済性の追求の観点から Ta の脱水素処理の例のように、劣化の顕在化した部材の回復処理や補修技術による、再使用や寿命の延長手法の検討を行う必要があるものと考えられる。例えば、Ta や Ti であれば大型の構造物でも可能な温度条件での脱水素処理方法、SCC の顕在化した部材にめっき等現場施工により割れ進行を抑制する手法、等が考えられる。

### 6-3-4. 寿命管理システムの構築

以上の知識データ・ベースと履歴データ・ベースを整備することは、装置寿命予測や管理を行う上で重要である。しかし、これらのデータ・ベースを一旦整備すれば、その後は設計



者や保全担当者が独自に寿命管理が行える訳ではない。材料選定の時点で、既存の知見で予測不可能な損傷発生可能性の調査や試験を実施することや、プラントの定期検査で検出された材料劣化の兆候を評価し、その後の検査や運転方法を検討すること、等が必要になることは容易に推測される。これらの検討を行うために支援ツールを整備するとともに、必要な機能の明確化や各担当者間で役割分担・協力体制の明確化を行い装置の寿命予測、管理に対応するシステムを構築しておくことが重要と考えられる。

#### 6-4. まとめ

本章では、第3章から第5章の各研究結果を受け、寿命予測・管理について具体的に検討した。得られ結論は、以下の各項である。

1. 「表面損傷型」、「き裂型」、「材質型」それぞれに対応する第3章から第5章の研究結果を受け、寿命予測のフロー図を作成した。これより、形態により、寿命予測へ適用する方法や、適用時期が異なる。しかし、このように形態毎に設計・製作、運転・保全、寿命判定の各段階で、それぞれで寿命管理のための適した対応を行うことが共通して、重要であることが明らかである。
2. ライフサイクルを通し各段階で必要な情報を整備した、形態毎の「材料損傷データ・ベース」を構築することが、化学装置の信頼性の高い寿命予測のために必要であり有用と考えられる。各章で検討した代表的な3つの形態についてデータ・ベースのためのデータ・シートの素案を作成した。
3. 化学装置の寿命管理を行うためには、「材料損傷データ・ベース」と独立に、装置個々に対応した「装置履歴データ・ベース」の構築が必要である。このデータ・ベースは、ライフサイクルを通して、各段階での材料検討の内容を記録し、各段階間の相互情報交換を行うことが、合理的な寿命予測を行うために必要と考えられた。
4. データ・ベースを構築する過程で、寿命予測や管理を行う上で必要なデータ、解明すべき現象、開発すべき手法等が明確化されるものと考えられる。また、Taの脱水素処理の例のように、劣化や損傷の顕在化した装置材料の回復処理や寿命延長手法の開発も、重要な研究課題となるものと考えられる。



5. 装置のライフサイクル全体の寿命を管理するためには、データ・ベースの構築や活用を含め、設計、運転・保全、検査、材料技術の各担当の機能や役割を分担を明確化し、寿命予測や寿命管理へ対応するシステムを構築することが必要であると考えられた。

#### 参考文献

- (1) ライフサイクル保全研究会、「ライフサイクル保全に関する研究」、日本プラントメンテナンス協会、(1995)、p.3
- (2) 庄子哲雄編、「経年劣化と寿命予測」、リアライズ社 (1994) p.3
- (3) 化学装置材料委員会腐食分科会編、「冷却水環境における軟鋼製熱交換器の使用実績データ集」化学工学会 (1990)
- (4) 武川哲也、「金属の割れ・破壊総合資料集」、経営開発センター、(1983)p.45
- (5) Y.Takizawa, I.Sekine : Corrosion 85, NACE (1985) Paper No.355
- (6) M. Nakahara, M. Takahashi, A Case Analysis of Hydrogen Absorption Embrittlement of Titanium in an Organic Acid Environment, "Life Prediction of Corrodible Structures, Vol. II" NACE (1993) p.1219
- (7) 木内石、「機械設計便覧(新版)」、日刊工業新聞社 (1967)
- (8) 日本機械学会編、「金属材料疲労強度の設計資料、I～IV」 (1981)
- (9) NACE, "Corrosion Data Survey, Metals Section (Fifth Edition)" (1990)
- (10) NACE、CHEMICOR Series Soft Wear
- (11) API Publication 941 (1990)
- (12) (1)に同じ p.61



## 第7章 結 論

化学プラントの長期使用、長寿命化の流れの中で、化学メーカーにおける材料技術の役割は、プラントの建設や初期損傷への対応から、装置材料の経年的劣化を把握し寿命予測および寿命管理を行うことにより「安定生産の継続」「製品品質の維持」へと変化してきた。

本論文では、石油化学、薬品化学、電気化学等の装置で寿命を支配することの多い溶液環境中での金属材料の腐食現象を対象に、装置材料の寿命予測を信頼性高くかつ合理的に行うための方法について、事例研究も含め検討を加えた。その結果以下の結論を得た。

### 1. 材料損傷データの整備と損傷形態の分類

(1) 化学装置には、種々の材料と環境の組み合わせで、多くの種類の損傷形態が発生する。これに対し、従来より個別に数多くの研究が成されてきた。これらの情報を装置の設計担当者、設備の運転担当者、及び保全担当者に有効でかつ利用可能な情報として整備する必要がある。そのためには、以下の2つの視点からの情報整理が重要と考えられた。

- ① 装置のライフサイクルを考慮した情報の整理：装置の、設計・製作段階、運転・保全段階、及び寿命判定段階それぞれに対して材料損傷及び劣化に関連する情報を整備する。
- ② 材料損傷形態毎の情報整理：形態は、損傷の発生機構、発生条件と関係付けられており、また検査方法や評価基準とも関係している。このため、形態毎に、上記のライフサイクルを通した情報を整備する。

(2) 化学装置に発生する種々の材料損傷形態を、その類似性より分類し検討を行うことが、寿命予測の課題の明確化や、ライフサイクルにおける寿命予測の流れを明らかにするために有効と考えられた。ここでは「表面損傷型」「き裂型」「材質型」の三つの劣化形態に分類しそれぞれの特徴や課題を検討した。

「表面損傷型」には、全面腐食や孔食が分類される。この形態では、装置の使用開始後、損傷進行速度の把握、損傷発生の支配要因、及び損傷の統計的な分布等が不明確で寿命予測やその延長策が明確化しにくいことが課題である。

「き裂型」には、応力腐食割れが分類される。SCC は、進行速度が大きく漏れに至る危険



性の高い形態である。このため材料選択時にその発生可能性を評価する必要があり、このためには損傷の発生機構・条件やその試験方法を明らかにする必要がある。

「材質型」には Ta、Ti 等の水素吸収ぜい化が分類される。この形態では、実機の水素吸収や、これによる材料の機械的特性の変化を非破壊的に評価することが、寿命予測を行う上での課題である。また、脱水素処理が可能で、これにより機械的特性も回復すれば、寿命の延長も可能となる。

以上の三種の形態それぞれについて、代表的な 3 つの事例について寿命予測及び管理に関する事例研究を実施し、それぞれの課題について検討した。

## 2. 炭素鋼製熱交換器伝熱管の冷却水環境での孔食に関する研究

表記の材料と環境の組み合わせでは、表面損傷型の孔食が寿命を支配する損傷形態である。本論では、孔食について極値解析の行われたデータやその熱交の使用条件に関する情報を収集し、孔食の極値分布の特性値 ( $\lambda$ 、 $\alpha$ ) を解析することにより、孔食進行の時間依存性を検討した。また、多変量解析を利用し、孔食の進行の予測や寿命延長のための熱交使用条件について検討し以下の結論を得た。

(1) 極値分布の特性値である位置パラメータ  $\lambda$ 、尺度パラメータ  $\alpha$  及び両者の比 ( $\alpha/\lambda$ ) の最長 20 年までの実測データを収集し、これらの値の時間依存性を検討した。その結果、 $\lambda$  及び  $\alpha$  は、対数則により近似され、長時間側で飽和する傾向のあることが明らかとなった。また、 $\alpha/\lambda$  は、初期にやや高い値を示すが、使用期間依存性を示さず 0.1 から 0.4 の値を示した。

(2)  $\lambda$  と  $\alpha$  を目的変数とし、熱交の使用条件 (水質を含む) を説明変数とする多変量解析を実施した。これより得られた回帰式を用い、貫通確率の考え方を導入し、熱交寿命の予測式を導いた。これより、熱交の使用条件より、熱交寿命推定の可能性を示した。

(3) 熱交の使用条件を変数とする寿命の予測式と冷却水の流路による  $\lambda$  及び  $\alpha$  の経時変化より、熱交の寿命を延長するためには、冷却水を管内面に流し、冷却水の濃縮倍数を高め、飽和指数を高く維持することが有効であることが明らかとなった。

## 3. モリブデン含有ニッケル基の応力腐食割れに関する研究



Ni-Mo 合金が環境条件によっては、き裂型形態に分類される粒界型応力腐食割れ (IGSCC) の発生することが知られている。しかし、その発生機構や発生条件は明らかにされていない。本研究では、還元反応環境での Ni-Mo 合金の IGSCC について、電位依存性、同系の 3 種の材料 (B、B2 及び B3 合金) の割れ感受性比較、熱処理依存性等について、低ひずみ速度試験 (SSRT) と実機浸漬試験により検討し、以下の結論を得た。

(1) 電位制御下の SSRT より、自然浸漬電位より高い電位では粒内型応力腐食割れ (TGSCC) が発生し、自然電位より低い電位では IGSCC が発生した。IGSCC は、電位の低い側ほど著しい傾向があり、IGSCC は水素ぜい化によるものと考えられた。なお、TGSCC は、その形態より活性経路腐食と推定された。

(2) SSRT より、いずれの Ni-Mo 合金も溶体化処理状態では IGSCC 感受性を示さなかった。しかし、高温 (700℃程度) の熱履歴を受けると、いずれの材料も IGSCC 感受性を示した。SSRT では、3 種の材料の中で B2 合金の割れ感受性が最も大きく、B3 合金は B2 合金と同程度の割れ感受性を示し、B 合金の割れ感受性が最も小さかった。

(3) 実機浸漬試験の結果は、ほぼ SSRT の結果と同様であり、熱処理を受けた B2 合金に著しい IGSCC が発生し、熱処理を受けた B 合金及び B3 合金には極軽微な IGSCC が発生した。B3 合金の割れ感受性が、実機浸漬試験と SSRT では、大きく異なっていた。

(4) 熱処理を受けた B2 合金の IGSCC 感受性が最も大きい原因は、熱履歴を受けたことによる規則化変態 ( $\beta$  変態) が生じたためと推定される。熱履歴を受けた B 合金や B3 合金も、軽微ながら割れ感受性を示した原因は、これらの材料も軽度ながら変態 ( $\gamma$  変態) の生じたことや、粒界の析出状態の影響と推測された。いずれの材料も溶体化状態では、割れ感受性を示さないことから、オーステナイト単相の場合には、本環境中で割れの生じないことが明らかになった。

(5) Ni-Mo 合金の IGSCC を抑制するには、材料の選択 (B2 合金の採用を避ける) と製作時等に高温の熱履歴を受けないような製作方法を選択することが重要である。溶接熱影響にも、低入熱の溶接条件の選択等の注意が必要である。また、割れ発生可能性が懸念される場合には、SSRT を用いた評価が有効である。

#### 4. タンタル製部材の水素吸収ぜい化に関する研究



タンタルは高温の強酸環境でも優れた耐食性を示めすため、腐食性の過酷な条件で使用されている。しかし、条件によって材質型劣化形態の水素吸収ぜい化が発生する。従来、実機の水素吸収量を非破壊的に測定する方法がなく、寿命予測を行う上の課題であった。また、脱水素処理による寿命延長の可能性も明確でなかった。本研究では、Ta 製部材の水素吸収ぜい化に関して、種々の実験的検討を行ない以下の結論を得た。

(1) Ta の水素吸収量と機械的特性の関係を実験的に検討した。その結果、水素吸収量が増加すると、150 ppm 程度まで強度はほとんど変化しないが、破断時の伸びは若干低下する。しかし、300 ppm を越えると破断伸びはほぼ0となり、衝撃試験でもぜい性破壊が生ずることが明らかになった。

(2) Ta の水素吸収量が、渦流法を用いた電気伝導度計で非破壊的に測定可能であることが明らかになった。電気伝導度が12% (IACS%) を下回ると、水素吸収が発生していると推定できる。上記の水素量と機械的特性の関係、及び水素量と電気伝導度の関係より、非破壊的な電気伝導度の測定より、Ta の機械的特性の劣化を推定することが可能となった。

(4) 300 ppm 程度まで水素吸収の生じた Ta 部材は、800℃以上の真空焼鈍で、吸収した水素を除くことが可能であり、かつこれにより、機械的特性も回復することが明らかになった。これにより、水素吸収の生じた Ta 部材の再使用すなわち、寿命延長の可能であることが明らかになった。

(5) 以上の結果を総合して、Ta 製温度計保護管の寿命管理の流れ図を作成した。実際のこの図に従った、Ta 部材の寿命管理を行い、その信頼性が確認された。

## 5. 化学装置の寿命予測

(1) 損傷形態の3つの分類それぞれのついでの研究結果を受け、各事例に対応した寿命予測を行うための流れ図を作成した。これより各形態によって、寿命を検討する時期や方法が異なることが明らかになった。しかし、各形態に共通して装置のライフサイクルを通して(設計・製作段階、運転・保全段階、寿命判定段階)適切な対応をとり、それを記録として残しておくことが合理的な寿命予測のために有用であり必要と考えられた。

(2) 化学装置で生ずる可能性のある各損傷形態毎に、本研究で例示したライフサイクルを考慮してのデータを整備し、これを「材料損傷データ・ベース」として構築することが必要



であり、かつ有効と考えられる。これに対し、装置個々の設計、製作、運転、検査の各段階での履歴を記録した「装置履歴データ・ベース」を構築することも合わせて必要と考えられる。「損傷形態データ・ベース」と「装置履歴データ・ベース」の両者を用いることにより、寿命予測を適切に行うことが可能となるものと考えられた。

(3) これらのデータ・ベースと従来から利用されている材料の「機械的特性データ・ベース」、及び種々の寿命予測支援ツール（材料評価、リスク評価、応力解析等）を構成要素として、設計、運転、保全、検査及び材料技術の各担当が、役割を分担し協力するシステムを構築することが、装置の信頼性確保のために必要と考えられた。



## 謝 辞

終わりに臨み、終始懇切丁寧な御指導ならびに御鞭撻を賜りました指導教官東北大学工学部庄子哲雄教授に厚く感謝の意を表します。

また本研究にあたり有益な御指導ならびに御助言を賜りました東北大学工学部 故高橋秀明教授、渡邊忠雄教授ならびに近藤達男教授に深く感謝の意を表します。

さらに本研究の遂行にあたり御指導、御助言を賜りました東北大学鈴木正彦名誉教授に厚く感謝の意を表します。

また本研究を実施、発表する機会を与えて下さった旭化成工業株式会社生産技術本部の中島星紀参与、藤井邦夫理事はじめ上司の方々に感謝いたします。特に、筆者が所属する組織の上司として研究の実施にあたり、御助言と御指導下さった旭化成工業株式会社高橋克博士に深謝の意を表します。併せて、本研究の共同研究者として協力頂いた生産技術センターの諸兄ならびに友浦誠一郎、山口正人、新崎雅人の各氏に謝意を表します。



